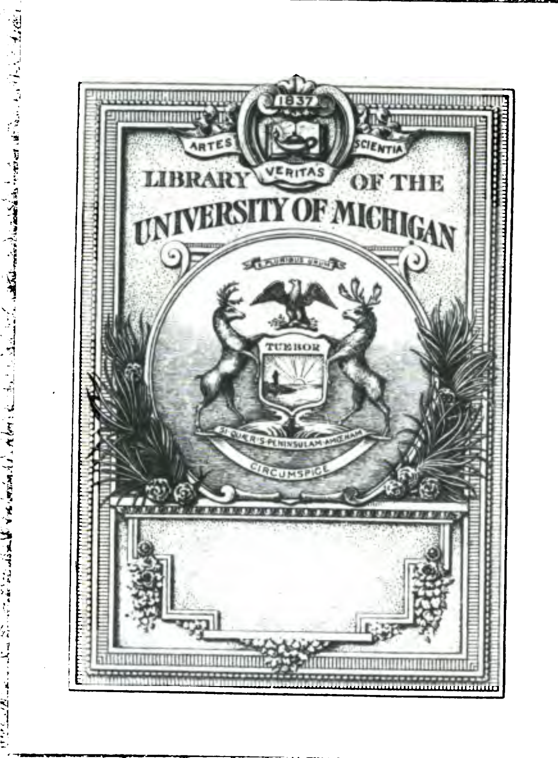
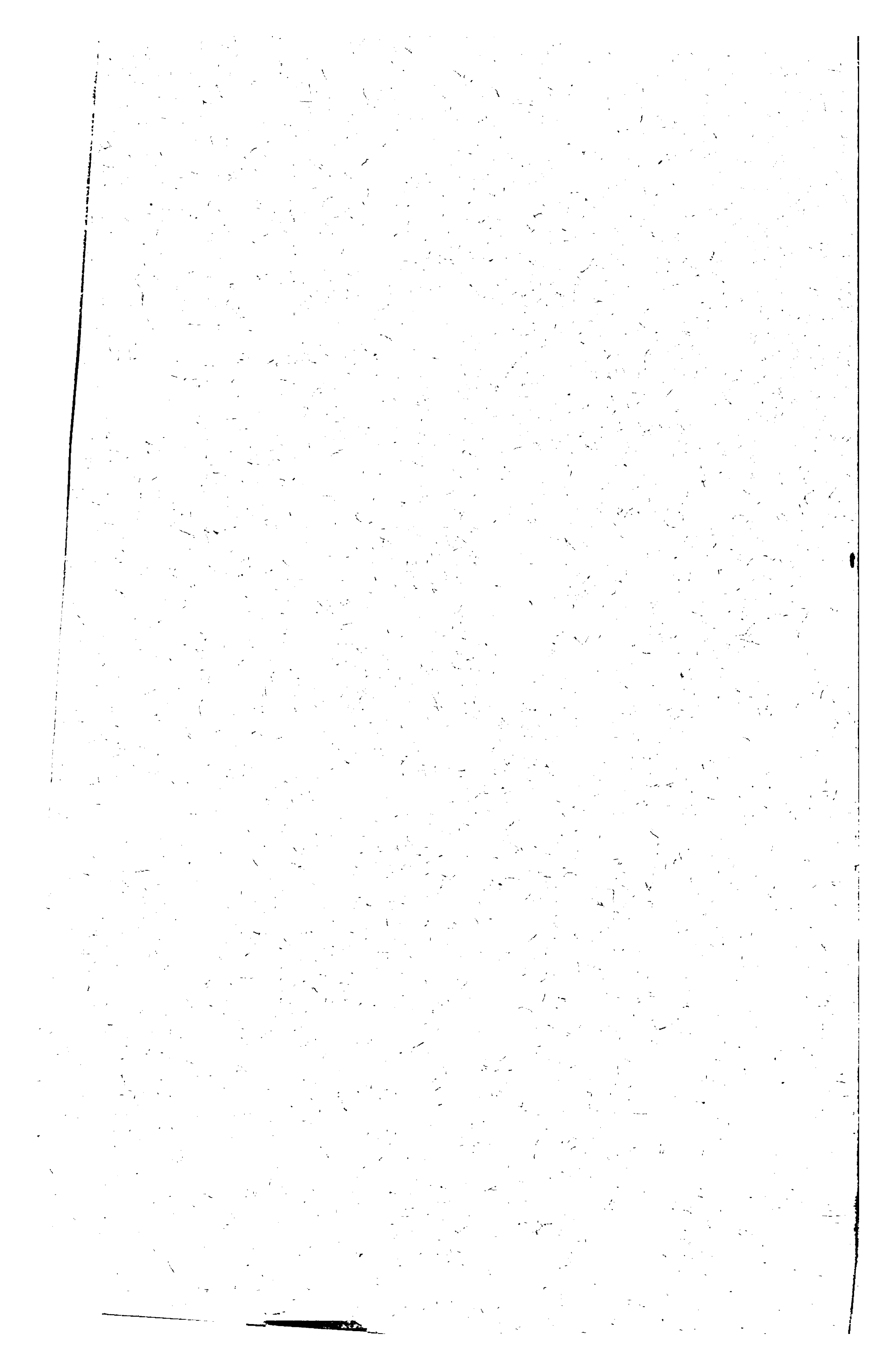



1837
ARTES
VERITAS
SCIENTIA
LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
TUEBOR
SI QUAERIS PENINSULAM AMOENAM
CIRCUMSPICE

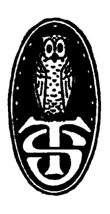


GRUNDZÜGE
DER
DISPERSOIDCHEMIE.

Von

PROF. DR. P. P. VON WEIMARN

Vorstand des Laboratoriums der physikalischen Chemie
des Berginstituts der Kaiserin Katharina II.
und
Privatdozent an der Kaiserl. Universität zu St. Petersburg.



DRESDEN 1911
VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF.

Dem Andenken

meines allzufrüh verstorbenen

Sohnes

Leo von Weimarn

gewidmet.

VORWORT.

Die vorliegende kleine Schrift ist aus einem Vortrage „Grundzüge der derzeitigen Lehre von dispersen Systemen“ entstanden, welchen ich am 2./15. April 1910 auf Aufforderung der mikrobiologischen Gesellschaft beim Kaiserlichen Institut für Experimentalmedizin in St. Petersburg hielt.

Den russischen Text dieser Arbeit habe ich bereits vor einem Jahr — im Sommer 1910 — druckfertig dem Verleger Herrn Theodor Steinkopff übersandt, das Erscheinen derselben wurde jedoch durch die Übersetzungsarbeiten verzögert.

In der Zeit zwischen dem Verfassen der Schrift und der Drucklegung ist es mir gelungen, eine Reihe von Untersuchungen zu Ende zu führen, welche im engsten Zusammenhang mit einzelnen Abschnitten dieser Arbeit stehen. Die Resultate dieser Untersuchungen, welche ich zusammen mit meinen Schülern und Mitarbeitern (J. B. Kahan, A. L. Stein, B. E. Dolgow) angestellt, haben außer einer Bestätigung der in dieser Schrift ausgeführten Herstellungstheorien disperser Systeme und ihrer Stabilität, noch mehr Anlaß gegeben von der großen Allgemeinheit dieser Theorien überzeugt zu sein sowie zur Erklärung vieler wichtiger Details derselben beigetragen. Es fiel mir sehr schwer, beim Lesen der Korrektur diese neuen Daten[1]) nicht hineinzubringen, aber von dem Wunsche geleitet, das Erscheinen des Buches nicht noch mehr hinauszuschieben, habe ich es unterlassen und nur auf S. 92

[1]) Einige von diesen Untersuchungen werden in diesem Jahr unter dem allgemeinen Titel „Kolloidchemische Mitteilungen aus dem Laboratorium der physikalischen Chemie des Berginstituts der Kaiserin Katharina II., St. Petersburg“ in den „Kolloidchem. Beiheften“ erscheinen. Die wichtigsten Daten dieser Untersuchungen siehe „Nachtrag II“.

eine Tabelle angeführt, welche besonders anschaulich die von mir ausgeführte Stabilitätstheorie dispersoider Lösungen charakterisiert. Ferner habe ich an einzelnen Stellen auf einige Untersuchungen von Autoren hingewiesen, welche erst nach Abfassung meiner Schrift erschienen oder von deren Existenz ich erst später erfahren habe. (J. Amann, R. Marc, M. Traube-Mengarini und A. Scala.)

Bei meinen Theorien, welche den Hauptinhalt der vorliegenden Schrift bilden, habe ich fast ausschließlich mich der molekularkinetischen Vorstellungen bedient und deshalb sehe ich mich genötigt, im Vorwort einige Erläuterungen zu erwähnen: Vor allem muß ich bemerken, daß die molekularkinetischen Anschauungen, wie ich in meinen Abhandlungen[2]) schon häufig betont habe, durchaus nicht im Widerspruch zu der einheitlichen energetischen Lehre stehen und nicht eine Anerkennung des Dualismus — Energie und Materie — beanspruchen. Unmittelbare Versuche (besonders die glänzenden Arbeiten von Th. Svedberg und J. Perrin) haben zur Evidenz die Realität unserer molekularkinetischen Vorstellungen bewiesen und deshalb muß man vom energetischen Standpunkt aus auf die körnige Struktur der Stoffe wie auf eine (für unsere Sinnesorgane) ungleichmäßige Raumverteilung der Energie sehen; diese energetischen Knoten sind die Moleküle und Atome der molekularkinetischen Theorie. Aus dem Angeführten folgt nicht, daß die Energie unterbrochen ist; es wird noch die Zeit kommen, wo auch der intramolekülare Raum für unsere Sinnesorgane nicht mehr tot sein wird, sobald es uns gelungen sein wird, diesen Raum mit Hilfe entsprechender Instrumente energetisch auf unsere Sinnesorgane wirken zu lassen. Bei einer derartigen Auffassung der molekularkinetischen Theorie verletzen wir in keiner Weise die Gesetze der Energetik und geben uns auch keinen hypothetischen Phantastereien hin; im Gegenteil, die auf diesem Wege aus der molekularkinetischen Theorie gezogenen Schlüsse sind nicht weniger allgemein und fruchtbringend, als die aus der Theorie der Oberflächenenergie erster und zweiter Art erhaltenen (Wo. Ostwald).[3]) Ich persönlich bin der Meinung,

[2]) Vergl. z. B. Kolloid-Zeitschr. **7**, 95–96 (1910).

[3]) Vergl. Wo. Ostwald, Grundriß der Kolloidchemie, 2. Auflage. Dresden 1911.

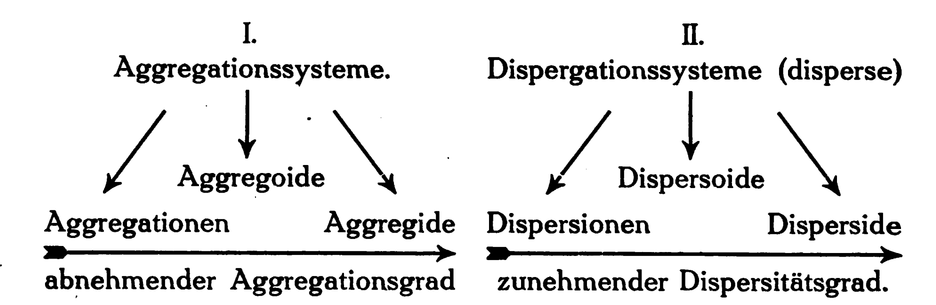
daß man eine vollständig klare und anschauliche Vorstellung vom Oberflächendruck und Oberflächenspannung gerade aus der molekularkinetischen Theorie erhält. *Auf jeden Fall bin ich fest überzeugt, daß die Auffassung der Eigenschaften disperser Systeme vom molekularkinetischen Standpunkt aus als die natürlichste und fruchtbringendste erscheint und daß früher oder später auf Grund der Daten der Dispersoidchemie es uns gelingen wird, eine reale molekulare Mechanik zu schaffen.* Es liegt durchaus nicht in meiner Absicht zu behaupten, daß die oberflächenenergetische Auslegung der Dispersoidchemie und die molekularkinetische nicht gleichwertig sind oder zu verschiedenen Resultaten führen; man sieht sofort ein, daß beide Auslegungen, bildlich gesprochen, zwei verschiedene Sprachen darstellen und ohne besondere Schwierigkeit läßt sich die Übersetzung der einen in die andere bewerkstelligen. [4]) In der Tat werden die durch das Vorhandensein der Oberflächenenergie zweiter Art erklärlichen Erscheinungen vom molekularkinetischen Standpunkt aus durch die Änderung der Intensität und des Charakters der Wärmebewegung der Moleküle (dispergierende Kräfte) infolge der Einführung von verschiedenen Energien in das System erklärt; dagegen werden die durch die molekularkinetische Kohäsion der Moleküle (aggregierende Kräfte) erklärlichen Erscheinungen vom oberflächenenergetischen Standpunkt aus durch das Vorhandensein der Oberflächenenergie erster Art erklärt.

Die Kohäsion der Moleküle einerseits, die Änderung der Intensität, des Charakters und der Richtung der molekularen Wärmebewegung andrerseits können ebenso miteinander in Verbindung gebracht werden, wie die Zentrifugal- und Zentripetalkräfte, als Oberflächenenergien beider Arten.

Es gehört nicht hierher, auf die Details der molekularkinetischen Erklärung der Lehre von dispersen Systemen einzugehen (vergl. die Abhandlung „Dispergation und Aggregation"), ich will nur darauf hinweisen, daß das Gebiet der dispersen Systeme sich bedeutend vergrößert, sobald wir die Erscheinungen vom molekularkinetischen Standpunkt aus be-

[4]) In der Abhandlung „Dispergation und Aggregation", die ich schon lange für den Druck vorbereite, habe ich die beiden Auslegungen miteinander verglichen.

trachten: vorausschicken will ich, daß man auf die Prozesse der Dispergation oder die Prozesse der Dispersion und die Prozesse der Aggregation oder die Prozesse der Kondensation, wenn auch einander entgegengesetzt, je nach der Bedingung hinsichtlich des Ausgangsdispersitäts- oder Aggregitätsgrades mit gleichem Recht auf zweierlei Weise sehen kann; man kann z. B. folgendes Schema der Systematik und Nomenklatur anwenden:



In Anbetracht dessen, daß wir gewohnt sind mit größeren Substanzstücken zu tun zu haben, scheint auch die II. Systematik natürlicher zu sein. Um diesen sprachlichen Dualismus aufzuheben, könnte man die negativen und positiven dispergierende (oder aggregierende) Kräfte betrachten, wie es schon von mir vorgeschlagen worden ist;[5]) es wäre aber vielleicht angebrachter, diesen Dualismus beizubehalten und durch eine entsprechende Nomenklatur festzulegen. Ohne diese Frage zu entscheiden, will ich nur bemerken, daß außer der Volumkonzentration der dispersen Phase ein beliebiges disperses System charakterisiert wird

1. durch die Größe und das Vorzeichen der dispergierenden Kraft.
2. durch den Dispersitätsgrad im gegebenen Moment.
3. durch den Aggregatzustand der dispersen Phase.
4. durch den Verunreinigungsgrad der Oberflächen der dispersen Teilchen.

Es ist nicht schwer, vom molekularkinetischen Standpunkt aus, sich zu überzeugen, daß z. B. das gasförmige, flüssige und feste Gold oder ein beliebiger anderer Stoff

[5]) Zeitschr. f. phys. Chemie **76**, 224—225 (1911).

disperse Systeme darstellt, welche sich sowohl durch die Volumkonzentration (Dichte) als auch durch die Bedingungen 1 und 2 unterscheiden.

Die Schmelz- und Verdampfungsprozesse sind Dispergations-, die Prozesse des Festwerdens und der Verflüssigung — Aggregationsprozesse. Als disperse Teilchen erscheinen in diesen Fällen die Moleküle und ihre Aggregate, als Dispersionsmittel die „Leere" oder der „Weltäther".

Aber nicht nur die Änderung des Aggregatzustandes verhält sich zu den Dispergations- und Aggregationsprozessen in dem geschilderten Sinn, sondern alle Prozesse in der Natur können als Dispergations- und Aggregationsprozesse im weiteren Sinne des Wortes klassifiziert werden.

Durch den Wechsel der Dispergations- und Aggregationsprozesse ist die Existenz des Weltalls und unsere eigene bedingt, welche sofort aufhören müßte, sobald das Gleichgewicht zwischen den beiden Prozessen nach irgend einer Richtung hin gestört werden sollte. Aus dem Angeführten sieht man, wie unermeßlich groß das Gebiet der Lehre von den dispersen Systemen ist und wie viel neue Probleme in derselben enthalten sind; in dieser Schrift wird nur ein verschwindend kleiner Teil aus diesem Gebiet behandelt.

Zum Schluß erachte ich es als meine Pflicht, meinem verehrten Freunde, dem Privatdozent Herrn Dr. Wolfgang Ostwald, für die liebenswürdige Durchsicht der Korrektur in stilistischer Hinsicht herzlich zu danken. Ebenso muß ich dem Verleger Herrn Theodor Steinkopff für die ausgezeichnete Ausstattung und dem Chemiker Herrn F. Klemann in Reval für die vorzügliche Übersetzung dieser Schrift meinen Dank aussprechen.

St. Petersburg, Juli 1911.

P. P. von Weimarn.

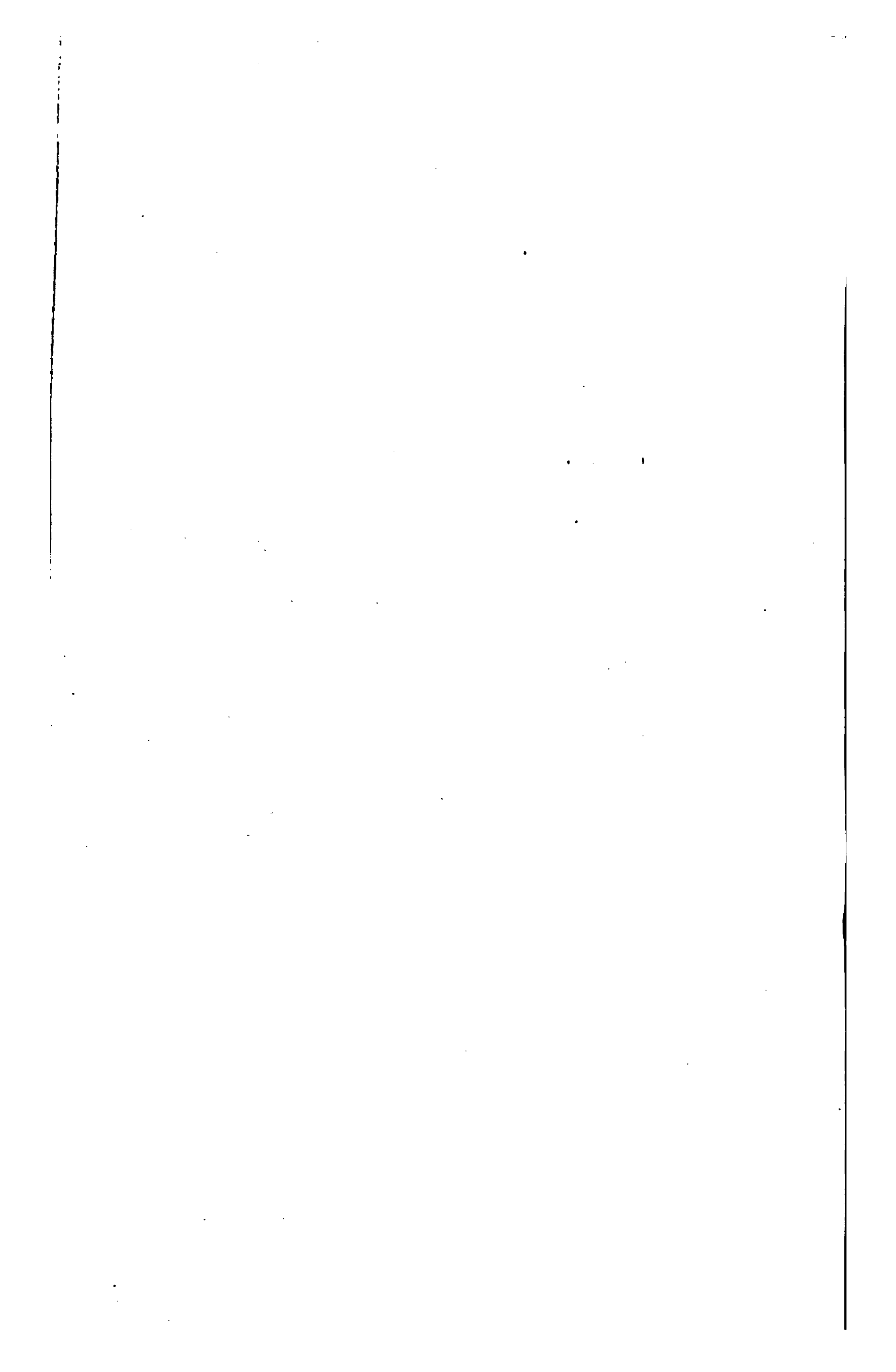
INHALTS-VERZEICHNIS.

EINLEITUNG.

Kolloider Zustand als allgemeine Eigenschaft der Materie. Systematik und Nomenklatur.

„Es gibt nicht ein einziges irgend wie allgemeines Naturgesetz, das plötzlich entstanden wäre; der Bestätigung gehen stets viele Mutmaßungen voraus; die allgemeine Annahme des Gesetzes erfolgt nicht dann, sobald der erste Gedanke auftaucht, auch dann nicht, sobald er in all' seiner Bedeutung erkannt worden ist, sondern erst dann, wenn all' die Schlußfolgerungen durch Experimente, die die Naturforscher als höchste Instanz ihrer Erwägungen und Meinungen ansehen müssen, bestätigt sind."

D. Mendelejew 1903.



EINLEITUNG.

Kolloider Zustand als allgemeine Eigenschaft der Materie. Systematik und Nomenklatur.

Die Kolloidlehre der Gegenwart unterscheidet sich wesentlich von der alten Lehre von Th. Graham, welcher die Auffassung vertrat, daß der kolloide Zustand einer „besonderen Welt" von Stoffen eigen, d. h. von ganz spezifischem Charakter sei; die moderne Lehre aber behauptet direkt Entgegengesetztes, dessen Grundidee im folgenden Satz zum Ausdruck gelangt: „*Der kolloide Zustand ist eine allgemeine Eigenschaft der Materie.*"

Die Idee von der Allgemeinheit des kolloiden Zustandes ist ebenso, wie auch jede andere wissenschaftliche Idee, nicht plötzlich und unvermittelt entstanden, sondern hat sich auf Grund von Versuchen durch allmähliche Entfaltung entwickelt. Ein jeder Gelehrte, der neue Körper in kolloiden Zustand überführte, hat bewußt oder unbewußt die Entwickelung der Idee von der Allgemeinheit des kolloiden Zustandes gefördert. Unter vielen anderen haben in dieser Richtung der Wissenschaft einen besonderen Dienst erwiesen: G. Bredig, F. Cornu, A. Gutbier, A. Lottermoser, C. A. Lobry de Bruyn, A. Müller, C. Neuberg, Wo. Ostwald, C. Paal, P. Rohland, W. Spring, The Seldberg und R. Zsigmondy. Am allerdeutlichsten sahen die Allgemeinheit des kolloiden Zustandes D. Mendelejew[1]) (1902) und A. Müller[2])

[1]) D. Mendelejew Grundlagen der Chemie 776. (1902). Koll.-Zeitschr. **2**, 114 (1907).

[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **36**, 340 (1903).

(1903) voraus, wobei von diesen Gelehrten Vermutungen in dieser Hinsicht verlautbart wurden. Diese Ahnungen waren jedoch experimentell zu wenig begründet und enthielten keine allgemeine Methode, nach welcher es möglich gewesen wäre, den einen oder den anderen Körper je nach Wunsch in kolloidem Zustande darzustellen. Erst zu Anfang 1906 gab der Autor der vorliegenden Schrift der Idee von der Allgemeinheit des kolloiden Zustandes eine feste experimentelle Basis in der Arbeit[3]:) *„Der kolloide Zustand als allgemeine Eigenschaft der Materie"*, in welcher an vielen Beispielen (zirka 65 verschiedenen Substanzen) eine durchaus allgemeine Methode aufgestellt wird, um sowohl gut kristallisierbare Körper in kolloiden Zustand überzuführen, als auch kolloide Körper in deutlichen Kristallen zu erhalten.

Angefangen mit dem Jahre 1906 ist die Lehre von den Kolloiden in eine neue Entwickelungsphase in dem Sinn getreten, als von nun ab der Kolloidforscher nicht blindlings, sondern im Gegenteil vollkommen bewußt an der Hand von durchaus festgelegten Prinzipien im stande war, einen beliebigen für die Untersuchung ein besonderes Interesse bietenden kristallinischen Körper in den kolloiden Zustand überzuführen. So hat z. B. der Verfasser dieses im Laufe der Jahre 1906—1910 gegen 200 kolloide Systeme aufgestellt, ausgehend von ein und denselben Grundsätzen. Als bester Beweis für die augenblickliche durchaus im Bereich der Möglichkeit liegende Umwandlung eines beliebigen Kristallkörpers in den kolloiden Zustand kann die Herstellung des kolloiden Eises (1910) dienen, das (nach der allgemeinen Methode des Verfassers) gleichzeitig und von einander unabhängig von zwei Forschern — Wo. Ostwald und P. P. von Weimarn — erhalten wurde. An der Hand derselben Theorie kann man einen beliebigen kolloiden Körper wie z. B. Aluminiumhydroxyd, Gelatine usw. in vollständig deutlichen Kristallen erhalten.[4])

Ein sehr wichtiges Moment (April 1907) in der Geschichte der neuesten Kolloidlehre bildet die Veröffentlichung der Systematik der Kolloide von Wo. Ostwald, der die unumgängliche Forderung von der Idee der Allgemeinheit des kolloiden Zustandes eine allgemeine

[3]) Journ. d. russ. chem. Ges. Februarheft 1906.

[4]) Cf. z. B. Koll.-Zeitschr. **2**, **3**, **4**, **5**, **6**, **7** (1907—1910).

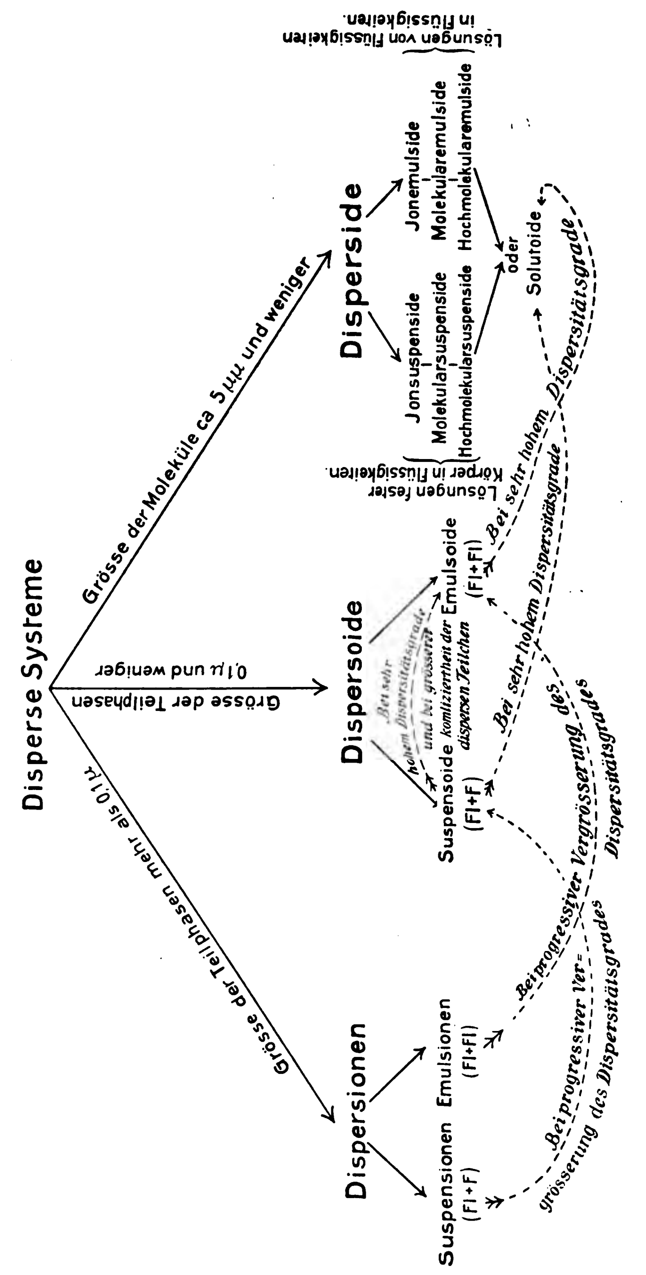
Bedeutung verleiht. Es ist selbstverständlich, daß die Wo. Ostwaldsche Systematik keine experimentellen Beweise für die Allgemeinheit des kolloiden Zustandes enthält, aber die Idee dieser Allgemeinheit durchdringt die ganze Systematik.[5]) Wo. Ostwald hat in sehr prägnanter und äußerst einfacher Form die Idee von der Heterogenität der kolloiden Lösungen für seine Systematik ausgenutzt; diese Idee hat ähnlich der Idee von der Allgemeinheit des kolloiden Zustandes ihre Geschichte und hat durch Wo. Ostwald eine besonders fruchtbringende und weite Anwendung erfahren. C. Barus, H. Freundlich, C. A. Lobry de Bruyn, Wilhelm Ostwald, E. A. Schneider und W. Spring sind mit der Entwicklung der Idee von der Heterogenität der Lösungen eng verbunden, aber allen voran müssen H. Siedentopf und R. Zsigmondy — die Begründer der Ultramikroskopie — genannt werden; namentlich die hervorragenden ultramikroskopischen Untersuchungen des letzteren haben nicht nur die Heterogenität der kolloiden Lösungen glänzend bestätigt, sondern auch (was vielleicht von noch größerem wissenschaftlichen Wert ist) die Existenz von ultramikroskopisch völlig homogenen kolloiden Lösungen bewiesen. Wie schon erwähnt, gelangt die Idee von der Heterogenität kolloider Lösungen in Wo. Ostwalds Systematik in klarer und ausgedehnter Form zum Ausdruck. Diese Systematik ist außerordentlich einfach und wird vom Autor dieser Schrift in etwas veränderter Form ausgelegt. Die Grundidee besteht darin, daß ein jeglicher fester oder flüssiger Körper — unter gewissen Bedingungen — in beliebig kleine Partikelchen — bis zur Molekulargröße — zerteilt werden kann. In Anbetracht dessen, daß der zu lösende Körper beim wahren Lösen außer der molekularen Zerteilung auch noch eine chemische Umwandlung erleiden kann, welche in der Lösung zur Entstehung von neuen Körpern führt, deren Aggregatzustand bei gegebener Temperatur uns unbekannt ist und die sich beim Konzentrieren der Lösung bei gegebener konstanter Temperatur unter Ausscheidung der ursprünglich zum Lösen genommenen Körper zersetzen, so müssen wir schlüssig werden, wann wir die gegebene Lösung als eine Lösung eines festen oder eine Lösung eines flüssigen Körpers bezeichnen. Ist die bei sehr langsamer Konzentrierung der gegebenen Lösung bei gewählter Temperatur sich ausscheidende Phase fest, so nennen wir die Lösung bei gegebener Temperatur die Lösung eines festen Kör-

[5]) Cf. Wo. Ostwald. Koll.-Zeitschr. 6, 183—185 (1910).

pers, im entgegengesetzten Fall — die Lösung eines flüssigen Körpers. Abhängig vom Grade der Zerkleinerung eines festen oder flüssigen Körpers und vom Aggregatzustande des Mittels, in dem sich der zerkleinerte Körper befindet, erhält man verschiedene Systeme. Wir wollen hier die Systeme näher untersuchen, in welchen das den zerkleinerten Körper umgebende Mittel eine Flüssigkeit darstellt, weil augenblicklich diese Systeme in der Kolloidchemie eine wichtige Rolle spielen. Wo. Ostwald nennt einen feinzerteilten Körper — disperse Phase, das Mittel aber, in dem diese Phase sich befindet — Dispersionsmittel; das ganze System zusammengenommen heißt das disperse System. Je nach dem Zerkleinerungsgrade oder je nach dem Dispersitätsgrade der dispersen Phase und ihrem Aggregatzustande erhält man natürlich Systeme von verschiedenen Eigenschaften. Bei hohem Dispersitätsgrade ist es sehr schwer, wie wir weiter sehen werden, den Aggregatzustand der dispersen Phase zu bestimmen. Um diese Schwierigkeit zu umgehen, wollen wir das gegebene disperse System als ein System mit fester disperser Phase bezeichnen, sobald bei langsamer Verringerung des Dispersitätsgrades bei gegebener Temperatur eine feste grobdisperse Phase sich ausscheidet, im entgegengesetzten Fall wollen wir die disperse Phase eine flüssige nennen. Das angeführte Schema veranschaulicht die Systematik von Wo. Ostwald; die Nomenklatur im Schema stammt vom Autor dieses. Statt des Ausdrucks „Kolloid“ ist die Bezeichnung „Dispersoid“ gesetzt; F — bezeichnet den festen Aggregatzustand, Fl — den flüssigen; in Ausdrücken wie z. B. Fl + F versteht man unter der linksstehenden (Fl) Abkürzung — das Dispersionsmittel; unter der rechtsstehenden (F) — die disperse Phase. Die gebogenen Pfeile deuten auf die Existenz von Übergangsformen zwischen den dispersen Systemen hin und in den betreffenden Überschriften sind die näheren Bedingungen dazu gegeben. Im übrigen ist das Schema sehr einfach und bedarf keiner weiteren Erläuterung.

Die Systeme Fl + Fl (Emulsoide) sind noch zu wenig erforscht; die derzeitige Wissenschaft beschäftigt sich fast ausschließlich mit dispersen Systemen, deren disperse Phase fest ist. Deshalb wollen wir folgende disperse Systeme näher untersuchen: Suspensionen, Suspensoide und hochmolekulare Suspenside (Solutoide, die bei langsamer Konzentrationserhöhung eine feste oder halbfeste disperse Phase ausscheiden).

Es liegt auf der Hand, daß in allen erwähnten Systemen die Kristallisationserscheinungen eine besondere Rolle zu spielen haben und aus diesem Grunde wird die weiter unten (seit 1906 vom Autor



dieses) ausgeführte Kolloidtheorie als „Kristallisationstheorie“ oder vielleicht noch allgemeiner als „Löslichkeitsbeeinflussungstheorie“ bezeichnet.

Unter den Gelehrten, welche die „Kristallisationstheorie der Dispersoide" vorausahnten oder durch ihre Arbeiten ihre Entwickelung gefördert und geregelt haben, sind ganz besonders hervorzuheben: H. Ambronn, P. J. Cholodny, F. Cornu, C. Doelter, O. Lehmann, S. J. Levites, W. Michaelis sen., A. Cotton et H. Mouton, W. Nikitin, L. Pelet-Jolivet, H. Siedentopf, W. Vernadsky und R. Zsigmondy. Der erste Platz gebührt aber dem schon längst verstorbenen genialen Breslauer Prof. Moritz Ludwig Frankenheim, welcher sein ganzes Leben hindurch gegen die Fuchs'sche Theorie des Amorphismus ankämpfte, ohne zu einem Siege zu gelangen. Möglich ist es, daß die Beweismethoden von M. L. Frankenheim jetzt wenig überzeugend erscheinen werden, aber M. L. Frankenheims Grundidee von der Kristallinität fester amorpher Körper wird durch die Arbeiten (1906—1910) des Autors dieser Schrift vollkommen bestätigt.

Die vorliegende Schrift ist in folgende Teile eingeteilt:

I. Eigenschaften des kristallinischen Körpers in verschiedenen Dispersitätsgraden.

II. Die grundlegenden Methoden zum Erhalten eines beliebigen kristallinischen Körpers in verschiedenen Dispersitätsgraden.

III. Die Bedingungen der Stabilität von Suspensoiden und Suspensionen.

IV. Hochmolekulare Suspenside und Emulsoide und ihre Eigenschaften.

Um mich kurz zu fassen, muß ich den historischen Teil fallen lassen und die sich dafür Interessierenden auf das hervorragende Werk von Wo. Ostwald „Grundriß der Kolloidchemie" verweisen.

ERSTER TEIL.

Die Eigenschaften des kristallinischen Körpers in verschiedenen Dispersitätsgraden.

„Man darf, wenn man die Erscheinungen der Kristallbildung in ihrer Gesamtheit vor Augen hat, im großen wie unter dem Mikroskop, *kühn behaupten, daß wahre Amorphie nicht existiert.*“

M. L. Frankenheim, 1842.

I.

Die Eigenschaften des kristallinischen Körpers in verschiedenen Dispersitätsgraden.

In Übereinstimmung mit dem Standpunkt der gegenwärtigen Kristallographie stellt ein Kristall ein vollkommen regelmäßiges System von Punkten dar, um welche die Moleküle ihre harmonischen Bewegungen ausführen; derartige Punktsysteme, welche bestimmten Symmetriegesetzen unterliegen, tragen die Beziehung „Raumgitter" (Raumgittertheorie). Es ist nicht schwer zu begreifen, daß die Existenz einer freien Kristalloberfläche, die das Dispersionsmittel berührt, in gewisser Beziehung die Regelmäßigkeit der Anordnung und Bewegung der Moleküle in der Oberflächenschicht des Kristalles verletzen muß. *Die Kristalloberflächenschicht nähert sich in ihren Eigenschaften den inneren Schichten einer stark komprimierten Flüssigkeit, während die Oberflächenschicht der Flüssigkeit sich den inneren Schichten eines stark komprimierten Gases nähert.* Es wäre ein großer Fehler, wenn man den Oberflächenzustand eines Kristalles mit dem gewöhnlichen flüssigen als gleich annimmt; sie kommen einander nahe, sind jedoch nicht gleich.

Zwei Faktoren spielen bei der Entstehung und den Eigenschaften der Kristalloberflächenschicht eine große Rolle, nämlich:

A. der einseitige Einfluß der vektorialen Molekularkräfte auf die die freie Oberfläche bildenden Moleküle (die freie Kristalloberfläche);

B. dynamische (molekularkinetische) *auf der freien Kristalloberfläche sich abspielende Prozesse.*

Der Faktor A ruft auf der Kristalloberfläche die Entstehung des Kapillardruckes hervor, welcher zu dem äußeren Druck auf die Kristalloberfläche hinzukommt und der mit Zunahme des Dispersitätsgrades sich vergrößert. Deshalb entfernt im allgemeinen der Faktor A den dispersen Körper vom flüssigen Zustande, und zwar um so mehr, je größer der Dispersitätsgrad des kristallinischen Körpers ist, weil mit Erhöhung des Druckes auch der Schmelzpunkt für die

weitaus meisten Körper zunimmt. Nur in seltenen Fällen, wie z. B. beim Eise, nähert der Faktor A den dispersen Kristallkörper dem flüssigen Zustande, denn der Schmelzpunkt für Körper, die dem Eise ähnlich sind, nimmt mit zunehmendem Druck ab.

Der Faktor B nähert alle Körper ohne Ausnahme dem flüssigen Zustande, weil er den Orientierungsgrad der Moleküle der Kristalloberflächenschicht vermindert. Daraus ersehen wir, daß der Einfluß des Faktors A nur in sehr seltenen Fällen mit dem des Faktors B zusammenfällt, wie z. B. beim Eise; für die überwiegende Mehrzahl von Körpern dagegen befinden sie sich einander diametral entgegengesetzt. Der Versuch zeigt uns (cf. die Lehrbücher der phys. Chemie), daß der Faktor B stets energischer wirkt als der Faktor A, weil der disperse kristallinische Körper mit zunehmender Dispersität löslicher, schmelzbarer, flüchtiger, reaktionsfähiger usw. wird, überhaupt sich mehr und mehr dem flüssigen Zustande nähert.

Es ist nicht schwer zu beweisen, daß die Faktoren A und B mit einander um die Vorherrschaft ringen, obwohl der Faktor B als Sieger hervorgeht. Der Faktor A wirkt um so energischer, je größer die Oberflächenspannung ist, der Faktor B dagegen, je intensiver der dynamische Prozeß auf der Oberfläche der dispersen Phase vor sich geht, resp. je größer die Reaktionsfähigkeit des Dispersionsmittels im Verhältnis zur dispersen Phase ist. Der Faktor A vergrößert die Dichte der dispersen Phase, der Faktor B verringert dieselbe. Haben wir Silber und Selen in feindispersem Zustande im Wasser, so können wir die Wirkung des Faktors B auf beide Körper fast als gleich annehmen, wenn dieselbe auch auf Selen größer ist. Die Schmelztemperatur des roten kristallinischen Selens liegt um 180°, die des Silbers ist 960°. Die Kapillarkonstante $\left(a \frac{\text{dyn}}{\text{cm}}\right)$ des Silbers bei 1000° ist = 782, des Selens bei 217° = 70. Die angeführten Daten zusammengenommen besagen, daß die Dichte des feindispersen Selens merklich kleiner sein muß, als die des grobdispersen; für Silber aber muß die Veränderung der Dichte wenig wahrnehmbar sein.

Unabhängig von der vorliegenden Theorie wies P. J. Cholodny experimentell nach, daß die Dichte des kolloiden Silbers (10,62)[6])

---

[6]) Hierbei könnte man eher an eine Dichtezunahme denken, weil die Dichte der verschiedenen Silbersorten (die infolge der Porosität des Materials erhaltenen geringeren Werte wollen wir nicht in Betracht ziehen) = 10,57 + 0,05 ist. (Das Maximum für besonders reines feinkristallinisches Silber beträgt 10,62.)

fast gleich ist der Dichte des grobzerkleinerten kristallinischen Silbers, während die Dichte des kolloiden Selens sich merklich vom grobzerkleinerten kristallinischen Selen unterscheidet, nämlich bedeutend geringer ist (4,26, während die des grobdispersen 4,47 beträgt).

Auf diese Weise sehen wir, daß die *physikochemischen Eigenschaften Funktionen des Dispersitätsgrades eines Kristallkörpers sind.*

Wir wollen jetzt den Einfluß der Faktoren A und B untersuchen:

1. *auf die chemische Zusammensetzung einer festen kristallinischen dispersen Phase,*
2. *auf die äußere Form der die disperse Phase bildenden Kristallkörner,*
3. *auf die Fähigkeit der Kristallkörner sich zu bewegen und beim Zusammenprallen und gegenseitigen Berühren sich zu verbinden,*
4. *auf die Struktur der feindispersen Phase in ihrer Gesamtheit.*

---

1. Veränderung der chemischen Zusammensetzung der festen kristallinischen dispersen Phase abhängig von ihrem Dispersitätsgrade und von den Eigenschaften des Dispersionsmittels.

Die Oberflächenschicht des Kristalls, der sich mit der ihn ausscheidenden Lösung im Gleichgewicht befindet, stellt eine gesättigte Lösung des Dispersionsmittels in der Kristallsubstanz dar. Die notwendige Bildung einer derartigen Lösung geht aus dem angegebenen Zustande der Oberflächenschicht hervor. Es ist von Wichtigkeit zu bemerken, daß die Konzentration des Dispersionsmittels in der Oberflächenschicht inkonstant ist und sich je nach Maßgabe der Entfernung der Oberflächenschicht von der freien Oberfläche ins Innere des Kristalls verringert. Diese Inkonstantheit der Konzentration wird durch die Abnahme des Desorientierungsgrades der Moleküle je nach der Entfernung von der freien Oberfläche bedingt. Man sieht jetzt auch ein, daß es unmöglich ist, einen chemisch absolut reinen Kristall zu erhalten und daß mit zunehmendem Dispersitätsgrade, dank der mit der Masseneinheit verbundenen Oberflächenvergrößerung, immer schärfer die chemische Verunreinigung der dispersen Phase wahrnehmbar wird. Hieraus folgt, daß die chemische Zusammensetzung

einer festen kristallinischen dispersen Phase sich als Funktion ihres Dispersitätsgrades verändert. Die Zusammensetzung der Oberflächenschicht der dispersen Teilchen kann folgendermaßen ausgedrückt werden: X_n Moleküle der dispersen Phase + Y_m Moleküle des Dispersionsmittels, oder verkürzt: $X_n Y_m$, wobei n und m sich nicht im rationalen Verhältnis zu einander befinden und mit Zunahme des Dispersitätsgrades m ebenfalls wächst. (Bei sehr hohen Dispersitätsgraden bilden sich bei einigen Bedingungen die „Solvate"). In Anbetracht dessen, daß das Dispersionsmittel (Y) in vielen Fällen[7]) verhältnismäßig leicht aus dem dispersen Niederschlage entfernt werden kann, zieht man die Adsorption des reinen Dispersionsmittels[8]) durch die disperse Phase weniger in Betracht als die Adsorption von im Dispersionsmittel gelösten Molekülen eines fremden Körpers durch die disperse Phase. Angenommen, es ist im Dispersionsmittel irgend ein Nebenkörper Z gelöst, dann wird die Zusammensetzung der Oberflächenschicht der dispersen Teilchen, wie aus dem Angeführten hervorgeht, also ausgedrückt: $X_n Y_m Z_p$; entfernen wir z. B. durch Austrocknen Y_m, so erhalten wir einen Niederschlag $X_n Z_p$, worin n und p wiederum nicht im rationalen Verhältnis zu einander stehen, p mit dem Dispersitätsgrade zunimmt. Verbindungen von der Art $X_n Z_p$ haben die Bezeichnung „Adsorptionsverbindungen" erhalten, der Verfasser dieser Schrift hat aber vorgeschlagen, sie „Kapillarverbindungen" zu benennen.

Notwendig ist es, etwas bei den Eigenschaften der Kapillarverbindungen zu verweilen; wir haben eine Frage näher zu untersuchen, die mit der Verteilung der Substanz (Z) in zwei Lösungsmitteln in naher Beziehung steht: in flüssigem Dispersionsmittel und in der Oberflächenschicht der festen kristallinischen dispersen Phase; diese Schicht nimmt eine Zwischenstellung zwischen gewöhnlicher Flüssigkeit und gewöhnlichem festen Körper ein. Bei Verteilung des Körpers in zwei gewöhnlichen Flüssigkeiten, die sich unter einander nicht vermischen, gilt das V. Henrysche Gesetz: $\frac{C_1}{C_2^{\frac{1}{n}}} = \text{Konst.}$, worin C_1 die Konzentration des ersten Lösungsmittels, in dem der gelöste Körper seine normale Molekulargröße hat, ausdrückt,

[7]) z. B. das Wasser durch Austrocknen.

[8]) Mit Ausnahme der fundamentalen Arbeiten von J. M. van Bemmelen. Siehe J. M. van Bemmelen, die Absorption, gesammelte Abhandlung über Kolloide und Absorption (Dresden 1910).

C_2 — die Konzentration des zweiten Lösungsmittels, in welchem der Körper mit einem größeren Molekulargewicht sich löst (z. B. mit dem doppelten, dann ist $n = 2$).

Führen wir einige Beispiele der Verteilung an:[9] a) Bernsteinsäure in Äther und Wasser, worin der Molekularzustand des gelösten Körpers in beiden Lösungsmitteln normal ist und b) Benzoesäure in Wasser und Benzol, wobei im Benzol vorherrschend doppelte Moleküle sich bilden.

Bernsteinsäure + (Äther + Wasser)

C_1	C_2	$\frac{C_1}{C_2}$ = const.
0,024	0,0046	5,2
0,070	0,013	5,3
0,121	0,022	5,4

Benzoesäure + (Wasser + Benzol)

C_1	C_2	$\frac{C_1}{C_2^{1/2}}$ = const.
0,0150	0,242	0,0305
0,0195	0,412	0,0304
0,0289	0,970	0,0293

Zum Vergleich wollen wir ein Beispiel der Adsorptionsverteilung (W. Biltz) der Arsensäure in hochdisperser fester kristallinischer Phase von Eisenhydroxyd (C_1) und einem Dispersionsmittel (Wasser) anführen; W. Biltz fand, daß diese Verteilung der Formel $\frac{C_1}{C_2^{1/5}} = 0{,}631$ unterliegt.

C_2 gef.	C_2 ber.	C_1
0,010	0,010	0,251
0,107	0,123	0,415
0,495	0,498	0,549
0,952	0,881	0,615
1,898	1,826	0,712
3,875	3,740	0,824

Obwohl die Formel $\frac{C_1}{C_2^{1/5}} = 0{,}631$ äußerlich den Ausdruck des Henryschen Gesetzes für den Fall darstellt, sobald das Molekulargewicht des im zweiten Mittel verteilten Körpers fünfmal größer ist

[9]) W. Nernst: Theor. Chemie. 6. Aufl. (Stuttgart 1909) 495—498.

als im ersten, so ist dennoch, wie wir weiter sehen werden, das Henrysche Gesetz auf die Oberflächenlösung wie auch auf einige andere Lösungsfälle nicht anwendbar. In den Untersuchungen von W. Biltz besitzt die Arsensäure in Wasser fast das normale Molekulargewicht, deshalb mußten wir, um diese Erscheinung unter das V. Henrysche Gesetz zu bringen, annehmen, daß die Arsensäure in der Oberflächenschicht der dispersen Phase von Eisenhydroxyd sich im Zustande der fünffachen Dissoziation befindet, was aber vollkommen unzulässig ist. Nach der Ansicht des Verfassers unterscheidet sich das adsorbierende Lösen der Körper dem Wesen nach nicht von den gewöhnlichen Lösungserscheinungen, bei denen das V. Henrysche Gesetz, dank verschiedenen (physikalischen oder chemischen) starken Einflüssen der Moleküle des Lösungsmittels auf die gelöste Substanz, nicht anwendbar ist.

Untersuchen wir zuerst die „Eigentümlichkeiten" des adsorbierenden Lösens, welche in folgendem bestehen:

A. Das Gleichgewicht tritt mit außerordentlicher Geschwindigkeit ein.

B. Die umgekehrte Ausscheidung der adsorbierten Substanz durch Auswaschen mit reinem Dispersionsmittel geht langsam vor sich.

C. Bei geringen Konzentrationen des Adsorbierbaren im Dispersionsmittel werden verhältnismäßig größere Mengen davon adsorbiert als bei größeren Konzentrationen, resp. der Einfluß der Konzentration des Adsorbierbaren auf die Adsorption ist nicht groß, so ist z. B. im angeführten Beispiel von W. Biltz die Konzentration des Adsorbierbaren im Dispersionsmittel 387 mal größer geworden, während die Adsorption in der dispersen Phase annähernd nur um 3,28 mal gewachsen ist.

A. Die Geschwindigkeit des Eintritts des Gleichgewichtszustandes wird durch sehr einfache Gründe bedingt. Es ist uns bekannt, daß die Arsensäure z. B. in großen Kristallen des Eisenhydroxyds praktisch unlöslich ist; hieraus folgt, daß die Löslichkeit der Arsensäure in den inneren Schichten der Eisenhydroxydkristalle unermeßlich klein ist und nur bei außerordentlicher Entwickelung der Oberfläche (z. B. im Fall W. Biltz) d. h. bei hohem Dispersitätsgrade der kristallinischen Phase wird die Löslichkeit in der Oberflächenschicht (wenn auch noch so gering) meßbar. Beim Lösen schwerlöslicher Körper aber (z. B. Ba SO_4 + Wasser, F. W. Küster) tritt, wie schon längst bekannt,

das Gleichgewicht sehr schnell ein; bekannt ist es auch, daß die Vergrößerung der Berührungsflächen reagierender Körper den Eintritt des Gleichgewichts beschleunigt. Folglich erklärt sich die „Eigentümlichkeit" von A ganz einfach.

B. Die Schwierigkeit der umgekehrten Ausscheidung der adsorbierten Substanz wird, unabhängig davon, ob dieselbe mit dem Adsorbens eine chemische Verbindung eingeht oder nicht, durch die molekularkinetische Struktur der Oberflächenschicht bedingt, welche wie schon bemerkt, in ihren Eigenschaften einer stark komprimierten und ungewöhnlich zähen Flüssigkeit sich nähert. In dieser „Flüssigkeit" ist ein sehr geringes Quantum der „adsorbierten" Substanz gelöst. Aus einer Lösung überhaupt die letzten Spuren einer gelösten Substanz zu entfernen ist schon sehr schwer, wie viel mehr noch aus einer „Flüssigkeit" von den angeführten Eigenschaften. Im Fall einer reinen chemischen Adsorption z. B. der Bildung von Jodsilber auf den Partikelchen des kolloiden Silbers, ist die Entfernung der adsorbierten Substanz durch reines Dispersionsmittel (z. B. Wasser) praktisch unmöglich. Das V. Henrysche Gesetz in solchen Fällen anzuwenden, wo der freie Austausch der Moleküle des in zwei Lösungsmitteln sich verteilenden Körpers erschwert ist, ist augenscheinlich falsch.

C. Der geringe Einfluß der Konzentration auf die Adsorption ist durchaus verständlich. Der molekularkinetische Oberflächenzustand der dispersen Phase hängt bei gegebenem Dispersitätsgrade hauptsächlich vom Bombardement der Dispersionsmittel-Moleküle auf die Oberfläche ab; das Bombardement der Moleküle des Adsorbierbaren (solange dieselben im Verhältnis zu den Molekülen des Dispersionsmittels in der Minderzahl sind) auf die Oberfläche der dispersen Phase wirkt viel schwächer. Man könnte nun annehmen, daß bei äußerst starken Konzentrationen es fraglich wäre, ob der Einfluß des Bombardements der Moleküle des Adsorbierbaren oder der der Moleküle des Dispersionsmittels größer sei.

Aus dieser kurzen Übersicht der Adsorptionserscheinungen ersieht man, daß die Adsorption ein derartiges Oberflächenlösen ist, auf welches das V. Henrysche Gesetz keine Anwendung findet. (Seite 18.) Es muß besonders betont werden, daß die Adsorption keine irgendwie spezifische, ungewöhnliche Erscheinung darstellt, was wir aus dem folgenden sofort klar erkennen werden: Die Zusammensetzung des Korns einer

grob kristallinischen dispersen Phase X, welche sich im Dispersionsmittel Y befindet, wobei im letzteren eine Substanz Z gelöst ist, kann also ausgedrückt werden: $X_n Y_m Z_p [X_r]$; der Ausdruck in der Klammer stellt die Zusammensetzung des Kristallkerns, außerhalb der Klammer — die Zusammensetzung der Oberflächenschicht dar; je höher der Dispersitätsgrad, um so kleiner die den Kern bildende Molekülanzahl (r); je geringer die Dispersität, um so größer r. Das allgemeine Aussehen der Formel bleibt bei den verschiedensten Dispersitätsgraden dasselbe, es verändert sich nur n, m, p und r.[10])

2. Der Einfluß des Dispersitätsgrades auf die äußere Form der dispersen Kristallpartikelchen.

Der Kapillardruck kann nicht einen Kristall der Kugelform besonders nähern, weil er auf den verschiedenen Kristallflächen nicht gleich ist, resp. der Kapillardruck hat bei den Kristallen einen vektorialen Charakter, was durch Versuche[11]) sehr leicht bestätigt werden kann. Oleinsaures Kali z. B. scheidet sich aus Alkohol in deutlich ausgebildeten Kristallen aus, welche dem tetragonalen System angehören, doppelte Strahlenbrechung besitzen und ihrer Konsistenz nach weich sind, so daß sie durch den geringsten Druck schon deformiert werden. Bringt man mehrere Kriställchen in innige Berührung, so formen sie sich schnell in einen großen Kristall um, der im polarisierten Licht dunkel erscheint, was darauf hinweist, daß wir es mit einem ganzen Kristall und nicht mit einem Aggregat zu tun haben. Zerkleinern wir aber die großen Kristalle, so nehmen die einzelnen Teilchen sofort eine durchaus symmetrische Form an und um so schneller, je kleiner sie sind, d. h. je größer der Dispersitätsgrad.

Vollständig identische Beobachtungen sind vor kurzem im Laboratorium des Berginstituts von A. P. Gutmann[12]) an einem viel härteren Körper — dem japanischen Kampfer — gemacht worden. Zerdrückt man genügend energisch ein Stückchen davon zwischen zwei Glasplatten, so erhält man ein derartig hochdisperses

[10]) Die sich für die Adsorptionserscheinungen Interessierenden werden auf die ausgezeichneten Arbeiten von H. Freundlich verwiesen.

[11]) Siehe R. Brauns, „Chemische Mineralogie" (Leipzig 1896).

[12]) Diese Beobachtungen sind mir mitgeteilt und durch Versuche freundlichst bestätigt worden von A. P. Gutmann.

System, daß das Präparat aufhört auf das polarisierte Licht zu wirken. Aber hört der Druck auf, so verringert sich spontan der Dispersitätsgrad unter dem Einfluß von molekularen Vektorialkräften, was sich zuerst im Auftreten von unzähligen kleinsten Kriställchen im polarisierten Licht äußert, später nimmt aber die Zahl der Kriställchen ab — die Dispersität wird kleiner, indem die kleinen Kriställchen sich zu größeren vereinigen. Das angeführte Beispiel der schnellen Annahme einer symmetrischen Form durch die kleinsten oleinsauren Kaliteilchen spricht deutlich für die Vektorialität des Kapillardruckes bei kristallinischen Substanzen und dafür, daß mit Zunahme des Dispersitätsgrades die Vektorialität nicht verloren geht. Die Erscheinungen in ihrer Gesamtheit beim oleinsauren Kali und beim japanischen Kampfer berechtigen uns zu folgender Schlußfolgerung: *mit zunehmendem Dispersitätsgrade eines kristallinischen Stoffes wächst auch das Bestreben zur spontanen Verringerung des Dispersitätsgrades und um einen derartigen Prozeß zu paralysieren oder zu hemmen, muß man ins disperse System dem Prozeß entgegenwirkende Kräfte einführen, deren Intensität um so größer sein muß, je größeren Dispersitätsgrad wir beim gegebenen Kristallkörper zu wahren wünschen.*

Der angeführte Satz ist von größter Bedeutung für die Lehre von den Dispersoiden; hier wollen wir aber nur die Frage berühren, was für Faktoren bei hohem Dispersitätsgrade die symmetrische Kristallform der einzelnen Teilchen der dispersen Phase entstellen. Der mit zunehmendem Dispersitätsgrade wachsende Einfluß des Kapillardruckes kann, wie wir schon gesehen haben, nicht die kristallinische Form der Partikelchen der dispersen Phase entstellen; es wäre in der Tat unverständlich, wenn wir vom Gegenteil ausgingen, warum hochdisperse Teilchen des oleinsauren Kali schneller eine symmetrische Form annehmen, als die niedrig dispersen. Die Kristalloberfläche unterliegt molekularkinetischen Einwirkungen der Moleküle des Dispersionsmittels und besteht aus nicht ganz orientierten Molekülen. Bei genügend hohem Dispersitätsgrade bestehen die Partikelchen der dispersen Phase dank der außerordentlichen Oberflächenentwicklung größtenteils aus nicht vollständig orientierten Molekülen, was unzweifelhaft die Regelmäßigkeit der Kristallform der dispersen Teilchen entstellen muß, weil die Kristallform einen äußeren Ausdruck der inneren Vektorialität darstellt; ist die letztere verletzt, so wird auch die Form entstellt.

Vergegenwärtigen wir uns die eben geschilderten Vorgänge bei den weichen Kristallen, d. h. solchen, bei denen die vektoriale Mole-

kularkohäsion nicht groß ist, so wird es uns verständlich, warum bei genügend hohem Dispersitätsgrade auch durchaus feste Kristalle keine vollkommen regelmäßige Struktur besitzen. Bei den weichen Kristallen war es uns in der Tat ein leichtes, die Form durch Zerdrücken zu entstellen, wir konnten denselben sogar die Kugelgestalt verleihen; um aber diese zu bewahren, wäre eine immerwährende Anwesenheit von deformierenden der Vektorialität des Kapillardruckes entgegenwirkenden Kräften erforderlich, mit anderen Worten, müßten wir künstlich fortwährend eine Gleichheit der Bedeutungen des Kapillardruckes für alle Richtungen im Raum schaffen.

Befindet sich im Dispersionsmittel ein verhältnismäßig großer Kristall, so sind, dank der geringen mit der Masseneinheit verbundenen Oberfläche, die dynamischen Prozesse (das im Verhältnis zum Kristall regellose molekulare Bombardement von Seiten des Dispersionsmittels) nicht imstande, seine Form zu entstellen. — Diese Prozesse rufen höchstens eine Verletzung des Orientierungsgrades der Moleküle der Oberflächenschicht hervor; findet sich aber im Dispersionsmittel ein Kriställchen von äußerst hohem Dispersitätsgrade vor, d. h. ist mit der Masseneinheit eine sehr große Oberfläche verbunden, so muß dies im Verhältnis zum Kriställchen regellose Bombardement seiner Oberfläche durch die Moleküle des Dispersionsmittels die Regelmäßigkeit der Struktur verletzen. Wir dürfen aber nicht einen Augenblick vergessen, daß dieses Bombardement nicht vollkommen den Orientierungsgrad der Moleküle des in Betracht kommenden Kriställchens vernichten kann. Wäre das der Fall, so wäre das Kriställchen nicht fähig, weiter zu wachsen, weil beim Wachsen des Kristalls die vektorialen Molekularkräfte den Sieg über das regellose Bombardement von Seiten der Moleküle des Dispersionsmittels unbedingt davon tragen müssen; nimmt jedoch das letztere überhand, so muß eine echte Lösung des dispersen Kriställchens erfolgen. Solche Lösungserscheinungen von einzelnen hochdispersen kristallinischen Partikelchen können tatsächlich zu Beginn einer spontanen Aufhebung der Übersättigung von instabil übersättigten Lösungen stattfinden, worauf wir hier aber nicht näher eingehen wollen.

Das Bombardement der dispersen Phase durch Moleküle des Dispersionsmittels muß also bei genügendem Dispersitätsgrade eine Entstellung der Kristallstruktur der dispersen Teilchen hervorrufen; prüfen wir jetzt, bei welchen Dimensionen der dispersen Teilchen eine derartige Entstellung durchaus wahrnehmbar wird. Es leuchtet ein, daß das Bombardement der Oberfläche des dispersen Kriställchens durch die

Moleküle des Dispersionsmittels um so stärker seine Struktur entstellen wird, je schwächer die vektoriale Kohäsion unter den Molekülen des Kriställchens und je stärker die Kohäsion der letzteren mit den Molekülen des Dispersionsmittels ist. Hieraus folgt, daß *bei weichen und im Dispersionsmittel leicht löslichen Kristallen die Deformation bei geringerem Dispersitätsgrade eintreten wird, als bei festen und schwer löslichen.* Wie wir weiter sehen werden, ist eine Grundbedingung zur Herstellung von typischen suspensoiden Lösungen eine geringe Löslichkeit der dispersen Phase; deshalb werden auch die Teilchen der dispersen Phase von suspensoiden Lösungen eines festen Kristallkörpers so lange die regelmäßige Form bewahren, bis der Durchmesser der Teilchen der doppelten Stärke der Oberflächenschicht gleich wird, d. h. ungefähr 2—10 $\mu\mu$. In Anbetracht dessen, daß die Teilchen von solchen Dimensionen mit den augenblicklichen ultramikroskopischen Hilfsmitteln kaum wahrgenommen werden können und relativ genommen aus einer geringen Anzahl von Molekülen bestehen, so kann von ihrer Form im Sinne der großen Kristalle nicht die Rede sein; gelänge es aber, Teilchen von 2—10 $\mu\mu$ nicht durch das Ultramikroskop, sondern durch das Mikroskop zu erblicken, so müßten auch alle molekularen Unebenheiten ihrer Oberfläche sichtbar werden. Hieraus folgt, daß *in Betreff der Teilchen von 2—10 $\mu\mu$ nicht von ihrer Form, sondern vom Orientierungsgrade der Moleküle gesprochen werden kann*; der letztere ist aber unzweifelhaft gestört, denn auch beim großen Kristall besteht die Oberflächenschicht aus nicht ganz orientierten Molekülen. Ist der Dispersitätsgrad einer suspensoiden Lösung auch noch so groß, so können die Partikelchen derselben doch nicht aus vollständig desorientierten Molekülen bestehen, weil sie infolge des Kristallisations-Entstehungsprozesses der festen Phase entstanden sind; *eine feste kristallinische Phase kann sich jedoch nur bilden, sobald die vektoriale Kohäsion der entstehenden Kristalle den Sieg über die lösenden Kräfte des Dispersionsmittels davonträgt. Deshalb besitzt die disperse Phase von suspensoiden Lösungen immer und ohne Ausnahme bei beliebigem Dispersitätsgrade einen vektorialen Charakter.*

Bei den weiche Kristalle ausscheidenden Solutoiden kann man schon bei der oberen mikroskopischen Sehgrenze (100—70 $\mu\mu$) eine Verunstaltung der regelmäßigen Kristallform vermuten, aber direkte, das bestätigende Beobachtungen sind bis jetzt noch nicht gemacht worden. Auf jeden Fall muß auch hierbei betont werden, daß eine Verletzung der regelmäßigen Kristallform durchaus nicht eine *vollständige Verletzung des Orientierungsvermögens* bedeutet: ist der weiche

Kristall auch noch so klein, sobald er ein *wachsendes* Teilchen einer entstehenden dispersen Phase darstellt, so trägt er einen vektorialen Charakter.

Die flüssig-kristallinische disperse Phase soll hier vollständig unberührt bleiben, weil das uns zu weit vom unmittelbaren Thema dieser Schrift abbringen würde.

---

3. Der Einfluß des Dispersitätsgrades auf die Fähigkeit der Kristallkörner sich zu bewegen und beim Zusammenprallen und gegenseitigen Berühren sich zu verbinden.

Tauchen wir ins Dispersionsmittel ein praktisch in demselben unlösliches größeres Kriställchen ein, so wird dasselbe (wenn es von größerer Dichte als das Dispersionsmittel ist) zu Boden sinken, und weder mit unbewaffnetem Auge noch mit Hilfe eines Mikroskopes werden wir irgend welche Bewegungen auf seiner Oberfläche wahrnehmen können. Aus dem schon Angeführten geht hervor, daß die Kristalloberfläche einen Schauplatz stürmischer dynamischer Prozesse bildet, denn es findet ein fortwährendes Bombardement von seiten der Moleküle des Dispersionsmittels auf die Kristalloberfläche statt; bei geringem Dispersitätsgrade ist infolgedessen, da mit der Masseneinheit eine kleine Oberfläche verbunden ist, die Intensität des Bombardements zu gering, um die einzelnen Teilchen der dispersen Phase in Bewegung zu bringen. Sobald aber die Oberfläche der dispersen Phase eine hohe Entwicklung erreicht, wird das Bombardement die dispersen Teilchen in unregelmäßige springende Bewegung versetzen, wobei dieselbe um so lebhafter wird, je höher die Dispersität ist. B i l d l i c h gesprochen, befinden sich auf der Kristalloberfläche fortwährend die Richtung ihrer Bewegung verändernde Motore, deren Anzahl proportional zur Oberfläche ist, welche mit der Masseneinheit des dispersen Kristallkörpers verbunden ist. Bei geringem Dispersitätsgrade — sobald die mit der Masseneinheit verbundene Oberfläche nicht groß ist — ist die Kraft der Motore, abgesehen davon, daß sie fortwährende Arbeit verrichten, doch zu gering, um die Teilchen der dispersen Phase in Bewegung zu bringen. Vergrößern wir aber genügend die Anzahl der Motore, d. h. erhöhen wir genügend den Dispersitätsgrad, so müssen die dispersen Teilchen unzweifelhaft in u n r e g e l -

mäßige Bewegung geraten; die Bewegung ist unregelmäßig, weil das Bombardement der Moleküle des Dispersionsmittels auf die Oberfläche der Teilchen der dispersen Phase im Verhältnis zu diesen Teilchen selbst unregelmäßig ist. Diese Bewegungserscheinungen, die die mikroskopischen dispersen Teilchen betreffen, wurden vom Botaniker R. Brown (1827) entdeckt und ihm zu Ehren „die Brownsche Bewegung" benannt, aber erst in letzter Zeit ist diese Entdeckung in ihrer ganzen Bedeutung erkannt und gewürdigt worden. Dem Schweden The Svedberg und dem Franzosen Jean Perrin verdanken wir die genaue Erklärung der Gesetze dieser Bewegung, die wir namentlich in des letzteren Abhandlung „die Brownsche Bewegung und die wahre Existenz der Moleküle" (Dresden 1910) finden.

Die Brownsche Bewegung bildet eine anschauliche Bestätigung der Molekularbewegung, die im flüssigen Dispersionsmittel nach dem Voraussehen der genialen Schöpfer der kinetischen Theorie erfolgen mußte. Dadurch, daß uns die Natur der Brownschen Bewegung klar geworden ist, sind wir fest überzeugt von der Realität der Grundsätze unserer molekularkinetischen Vorstellungen.

Gehen wir jetzt zur Erklärung des Einflusses des Dispersitätsgrades auf die Fähigkeit der Partikelchen der dispersen Phase, beim Zusammenprallen und beim gegenseitigen Berühren sich zu vereinigen, über. Weil die Teilchen von verhältnismäßig geringem Dispersitätsgrade (von mikroskopischen Dimensionen) in sehr geringem Maße der Brownschen Bewegung unterliegen, so können sie nur bei großen Konzentrationen der dispersen Phase im Dispersionsmittel oder beim Sedimentationsprozeß zusammenprallen und sich mehr oder weniger innig berühren. Die Teilchen von hohem Dispersitätsgrade aber (die kleinsten ultramikroskopischen und überultramikroskopischen Teilchen), bei welchen die Brownsche Bewegung äußerst lebhaft ist, treffen sich verhältnismäßig häufig, wenn die Konzentration der dispersen Phase im Dispersionsmittel nur nicht zu klein ist.

Um sowohl die Bedingungen der Stabilität kolloider Lösungen, als auch die Veränderungen, welche die feindispersen Niederschläge im Laufe der Zeit durchmachen, vollkommen zu verstehen, ist es von Wichtigkeit, die Dimensionen der Teilchen der dispersen Phase zu kennen, bei denen eine Vereinigung in ein Kristallganzes stattfinden kann. Wir haben schon gesehen, daß größere mikroskopische Kristalle von sehr weichen (oleinsaures Kali) und halbfesten (japanischer Kampfer) Körpern bei inniger Berührung sehr schnell in ein Kristall-

ganzes zusammenwachsen; jedoch bei durchaus festen Körpern (z. B. Ba SO_4-Kristallen) können die mikroskopischen Kristalle, bedeckt von einem sie praktisch nicht lösenden Dispersionsmittel (in diesem Fall z. B. absoluter Alkohol), lange Zeit eng aneinander gelagert sein, ohne daß man ein Zusammenwachsen zu einem größeren Kristall wahrnimmt. Aber man kann sich doch vorstellen, wie wir es sofort sehen werden, daß auch im angeführten Fall die zusammenliegenden Kristalle unter den Einfluß der gegenseitigen Berührung nach Verlauf einer sehr langen, unsere längsten Beobachtungen sogar übertreffenden Zeitdauer zu einem größeren Kristall zusammenwachsen. Bringen wir in ein Vakuum, d. h. unter die Glasglocke einer Luftpumpe, einige innig sich berührende Kriställchen eines praktisch absolut nicht flüchtigen festen Körpers, so werden auch die einzelnen Moleküle der Kristalloberflächen sich berühren und unter dem Einfluß der vektorialen Molekularkohäsion stehen. Die Physik lehrt uns aber, daß man bei der gegenseitigen ohne großen Druck erfolgenden Berührung zweier gut geschliffenen Flächen eines festen Körpers vollkommen deutlich eine Molekularkohäsion, wenn auch von unbedeutender Intensität, wahrnehmen kann. Die geringe Intensität der Kohäsion zeigt uns, daß die Anzahl der faktisch sich berührenden Moleküle im Verhältnis zu den übrigen nicht groß ist; folglich können die im Vakuum befindlichen mikroskopischen Kriställchen eines festen Körpers an den Berührungsstellen nicht eine derartige Intensität der vektorialen Kohäsion offenbaren, die zur Umformung mehrerer benachbarter Kriställchen zu einem größeren im Laufe eines für unsere gewöhnlichen Untersuchungen verwandten Zeitraumes genügen würde.

Machen wir uns jetzt mit dem Einfluß der Druckzunahme und des Dispersitätsgrades auf die Umformung der sich berührenden Kriställchen zu einem größeren bekannt. Berühren sich zwei verschiedene Flächen benachbarter Kristalle, so streben die Moleküle unter dem Einfluß der vektorialen Kohäsion darnach, ihre Orientierung im Raum derartig zu verändern, daß zum Schluß ein Kristallganzes entsteht; weil aber die Anzahl der sich berührenden Moleküle im Vergleich zu den übrigen nicht groß ist, so ist auch die Geschwindigkeit der Umformung der mikroskopischen Kriställchen in größere unbedeutend und kann von uns nicht wahrgenommen werden. *Um den Prozeß des Überganges von kleinen Kriställchen in größere zu beschleunigen, müssen wir die Anzahl der sich berührenden Moleküle vergrößern,* was auf zweierlei Art erreicht wird: *erstens durch Druckvergrößerung und zweitens durch Vergrößerung der sich berührenden Flächen, d. h. durch*

Vergrößerung des Dispersitätsgrades der sich berührenden Kristalle. Das eben Gesagte wird durch Experimente vollauf bestätigt; die bemerkenswerten Versuche von W. Spring haben gezeigt, daß metallische Feilspäne (d. h. kleine Kristallsplitter) unter hohem Druck in eine deutlich kristallinische Masse übergeführt werden. Was den Einfluß der Dispersitätszunahme auf die Umformung anlangt, so sind auch hierfür Beweise vorhanden; z. B. die Bildung eines deutlich kristallinischen Niederschlages bei längerem Stehen von suspensoiden Lösungen im Wasser so unbedeutend löslicher Körper wie Ag und ferner die Entstehung von Kristallen aus pseudo-amorphen Niederschlägen desselben Metalles werden hauptsächlich durch die Umformung von feindispersen zusammenprallenden und sich berührenden Teilchen in größere Kristalle bedingt. Die Vergrößerung der Kristalle der dispersen Phase durch Übergang aus den zusammenprallenden und sich berührenden kleinen Kriställchen wollen wir als „Berührungsumkristallisation" bezeichnen zum Unterschiede von der durch größere Löslichkeit hochdispersen im Verhältnis zu weniger dispersen Kriställchen bedingten Umkristallisation. Im letzteren Fall lagert sich die Substanz der kleinen Kriställchen, indem sie sich löst, auf den größeren Kristallen ab. Es muß betont werden, daß immer beide Arten der Umkristallisation gleichzeitig existieren und einander in der Verringerung des Dispersitätsgrades des Niederschlages unterstützen.

Wir sehen also, daß *nicht nur die einzelnen Moleküle der echten Lösungen durchs Zusammenprallen und gegenseitige Berühren zu einem gleichartigen Kristall zusammenwachsen können, sondern, daß auch hochdisperse Teilchen kristallinischer disperser Phasen dieselbe Fähigkeit besitzen;* abhängig vom Dispersitätsgrade ändert sich ihre Intensität und mit der letzteren auch der Charakter der Verbindung disperser Teilchen untereinander. Bei einem dem molekularen nahen Dispersitätsgrade, d. h. sobald die Teilchen der dispersen Phasen aus einer sehr geringen Anzahl von Molekülen bestehen, vereinigen sich die dispersen Partikelchen ebenso wie die einzelnen Moleküle sofort zu einem gleichartigen Kristallganzen, nur nicht ebenso schnell. Bei weiterer Dispersitätsverringerung wachsen die Teilchen zuerst zu Aggregaten zusammen, welche sich im weiteren Verlauf mit kleinerer oder größerer Geschwindigkeit in größere gleichartige Kristalle umformen. Diese Geschwindigkeit ist, wie man aus dem Angeführten ersieht, um so geringer, je größer die Aggregate bildenden dispersen Teilchen sind.

Außer den eben erwähnten „Kristallisationsverbindungen" disperser Teilchen zu Aggregaten, kann auch eine Ansammlung dieser Teilchen in verschiedene Kapillarformen vor sich gehen; die Bedingungen dieser Bildungen wollen wir jetzt näher kennen lernen. (Vgl. auch neuere schöne Untersuchungen etc. J. Amann, L. Pelet-Jolivet, M. Traube-Mengarinis und A. Scala in der „Kolloid-Zeitschrift".)

---

4. Der Einfluß des Dispersitätsgrades auf die allgemeine Struktur der dispersen Phasen. Die Bildung sekundärer Strukturen.

Das Studium der Struktur hochdisperser kristallinischer Niederschläge ist mit besonderen Schwierigkeiten verknüpft und erfordert vom Forscher eine gründliche Erfahrung. Der Anfänger kann leicht grobe Fehler begehen, wenn ihm nicht ein Mikroskop mit geeigneter Vergrößerung zur Hand ist, oder wenn er die Präparate für die Untersuchung nicht auf gehörige Weise herstellt. Aus solchen Fehlern ist die ganze Lehre von der Amorphie fester Körper entstanden — eine Lehre, die nach der innersten Überzeugung des Verfassers eine ununterbrochene Reihe von Irrtümern darstellt; um diese aufzuklären, sind vom Autor dieses verschiedene Abhandlungen verfaßt worden, hier wollen wir nur einige typische Fälle der Bildung „pseudoamorpher" Strukturen erläutern. Die „Pseudoamorphie" hochdisperser Niederschläge hängt sehr häufig von der nicht richtigen Herstellung der Präparate für mikroskopische Untersuchungen ab; die Kristallbildungen sind z. B. nicht selten so zart, daß sie schon infolge der Bewegung der Flüssigkeit, die unvermeidlich bei der Entstehung und Ablagerung des Niederschlages erfolgt, in kleinste Teilchen von verschiedener und unregelmäßiger Form zerfallen. M. L. Frankenheim[13]) macht schon auf diesen Grund der Entstehung „pseudoamorpher" Niederschläge in seinen Arbeiten aufmerksam: „Das Silber, welches durch Reduktion seines salpetersauren Oxydes entsteht, erscheint unter dem Mikroskop anfangs in sehr feinen aber vollkommen regelmäßigen Dendriten[14]), vermutlich lauter

---

[13]) Annal. d. Physik, **111**, 1—60, (1860).

[14]) Von mir gesperrt.

zwillingsartig verbundenen Oktaedern. Aber nach kurzer Zeit wird diese Bildung durch die in der Flüssigkeit nie fehlenden Bewegungen gestört und das Ganze bald in eine dem Anscheine nach amorphe Masse verwandelt. Auch beim Golde kann man diese Dendriten beobachten, aber sie werden noch weit schneller zerstört als beim Silber."

Als Hauptursache der „pseudoamorphen" Niederschläge muß man jedoch nicht die Zartheit der dispersen Teilchen, sondern die zusammengedrängte Anordnung und Übereinanderlagerung im falsch hergestellten Präparat bezeichnen. Bringt man auf ein Objektglas eine kleine Menge von feuchtem, feindispersem Niederschlage (z. B. Ba SO_4), dessen Körnchen bei sehr starker Vergrößerung durchs Immersionsobjektiv als deutliche Kristallnadeln erkannt werden, zerdrückt man die Masse mit einem Deckgläschen, so kann man die Kristallinität nur an den Stellen wahrnehmen, wo keine Nadeln übereinander gelagert sind; liegen aber die Nadeln in mehreren Schichten übereinander, so erscheint das Präparat „amorph" mit einer undeutlichen körnigen Struktur. Betrachtet man aber ein derartiges Präparat bei ungenügender Vergrößerung durch ein Trockenobjektiv, so bleibt die Kristallinität vollständig verborgen — wir würden undeutliche körnige Flecken (a), einen netzartigen (b), punktartigen (c) Niederschlag und endlich baumartige Bildungen (d) zu Gesicht bekommen, das kommt davon, daß bei der gewählten Vergrößerung die nahe aneinander gelagerten Körnchen nicht einzeln unterschieden werden können, sondern zu Linien zusammenfließen. (Fig. 1.)

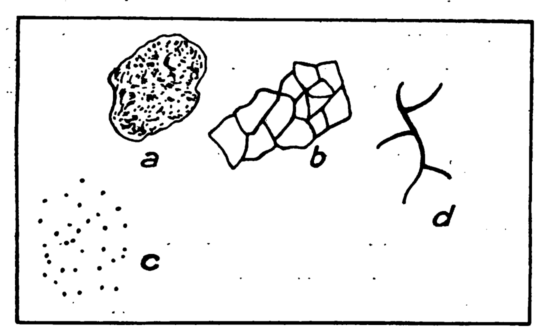


Fig. 1.

Um die Bildung von undeutlichen Strukturen des dispersen Niederschlages zu vermeiden, wurde vom Autor folgende Methode angewandt: Bevor der langsam sich absetzende Niederschlag noch entsteht, werden auf den Boden des Gefäßes einige gut geschliffene Objektgläser gelegt; hat sich auf denselben ein ganz feiner Anflug von einem Niederschlag gebildet, so werden sie nacheinander herausgenommen und durchs Mikroskop bei verschiedenen Vergrößerungen beobachtet; die herausgenommenen Gläser werden sofort durch neue ersetzt. Auf diese

Weise erhält man Präparate von verschiedener Dicke bei verschiedener Zeitdauer, unter denen sich stets auch aus nur **einer** Schicht **lose** aneinander gelagerter Körner bestehende befinden werden. Dank dieser Methode ist es möglich geworden, die Kristallinität solcher Niederschläge festzustellen, welche früher für „amorph" gehalten wurden. Setzt sich der Niederschlag aber schnell und in größerer Menge ab, so muß man den folgenden Weg einschlagen: an verschiedenen Stellen und zu verschiedenen Zeiten entnimmt man kleine Mengen vom Niederschlage und schlämmt dieselben in einem größeren Quantum des Dispersionsmittels auf; auf diese Weise gelangen wir zu der schon geschilderten Methode, wenn wir vor dem Beginn der Sedimentation des Niederschlages auf den Boden des Gefäßes einige Objektgläser legen.

Es gibt aber so feinkörnige Niederschläge, daß im Mikroskop die Form des Kornes dank den Diffraktions- und anderen Erscheinungen rund erscheint; es ist selbstverständlich, daß die Kristallinität solcher Niederschläge auf andere Weise (siehe weiter) bewiesen werden muß, weil das Mikroskop hierbei infolge der Kleinheit des Kornes versagt.

Derartigen „für das Mikroskop amorphen" Niederschlägen sind, wenn das Präparat nicht aus einer Schicht undicht gelagerter Körner besteht, verschiedene Strukturen eigen: netzartige, wabige, strahlige, baumartige usw.; *all diese Strukturen sind sekundärer Entstehung, die einzige ursprüngliche Struktur der „für das Mikroskop amorphen" Niederschläge ist die feinkörnige kristallinische oder allgemeine vektoriale.*

Wird das Präparat auf die erwähnte Weise, d. h. indem man nur eine Schicht undicht gelagerter Körner erhält, hergestellt, so wird man mit Hilfe des Mikroskops oder Ultramikroskops stets nur die eine — nämlich die körnige Struktur wahrnehmen können. Die Bildung von Netzstrukturen usw. wird durch die sekundären Kapillarerscheinungen bedingt und ist durchaus nicht das Resultat des unmittelbaren Kristallisationsprozesses, welcher für die sekundären Strukturen kleinste Kristallkörnchen liefert.

Wir wollen die Bildung sekundärer Kapillarstrukturen durch ein Beispiel der Entstehung der Wabenstruktur erläutern: (Fig. 2 und 3). Die belgischen Physiker A. F. J. Plateau und Lamarle haben experimentell und theoretisch sich mit der Frage vom Gleichgewicht flüssiger Membranen beschäftigt und eine Reihe von flüssigen Figuren, die sich in stabilem Gleichgewicht befinden, fest-

gestellt; inmitten dieser Figuren ist eine den Zellen der Bienenwabe analoge Nebenstruktur. Die Entstehung ähnlicher Zellen kann man beim Schaum beobachten, den man durch Lufteinblasen in Seifenwasser in einem engen mit parallelen Wänden versehenen Gefäß erhält.[15]) Ebensolche Strukturen sind vielen sogenannten gallertartigen Niederschlägen und Gallerten eigen, wenn die Präparate nicht auf die geschilderte Weise hergestellt werden. Fig. 2[16]) und 3 stellen derartige Wabenstrukturen dar; die in Fig. 3 abgebildete Struktur wurde aus feinkörnigem kristallinischen, in feuchtem Zustande mit dem Deckgläschen zusammengedrücktem Ba SO_4-Niederschlage erhalten; die Photographie ist ungefähr 24 Stunden nach Herstellung des Präparats angefertigt worden.

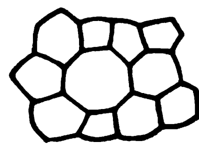


Fig. 2.

Das Angeführte erklärt zur Genüge den Mechanismus der Bildung sekundärer Kapillarstrukturen; es muß noch hinzugefügt werden, daß *die Wabenstruktur mit demselben Recht Struktur genannt wird, wie die Struktur einer kristallinisch-körnigen mechanisch mit mikroskopischen Falten bedeckten Metallplatte — als eine Faltenstruktur bezeichnet wird.*

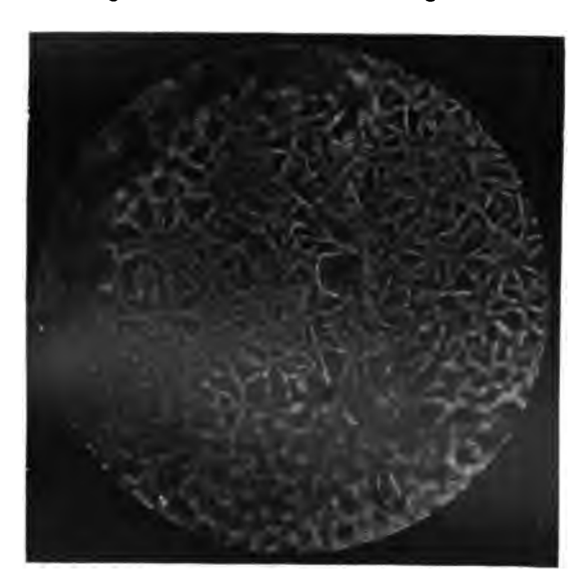


Fig. 3.

O. Bütschli u. A. haben auf die Analogie zwischen den Strukturen gallertartiger Niederschläge der toten Natur und den im lebendigen Organismus vorkommenden Strukturen hingewiesen; der Autor dieses will nur hinzufügen, daß auch die lebende Natur für ihre Strukturen sich derselben mikro- und ultramikroskopischen mit verschiedenen

[15]) Dieses Experiment ist im Physikkursus von Weinberg beschrieben.

[16]) Aus A. Müller, allgem. Chemie der Kolloide. Fig. 11, b. (Leipzig 1907) 91.

Dispersionsmitteln angefeuchteten Kristallkörnchen bedient, wie auch die tote, und daß diese Strukturen durch dieselben Kapillar- und osmotischen Kräfte bedingt werden, durch welche ähnliche Strukturen in der toten Natur entstehen.

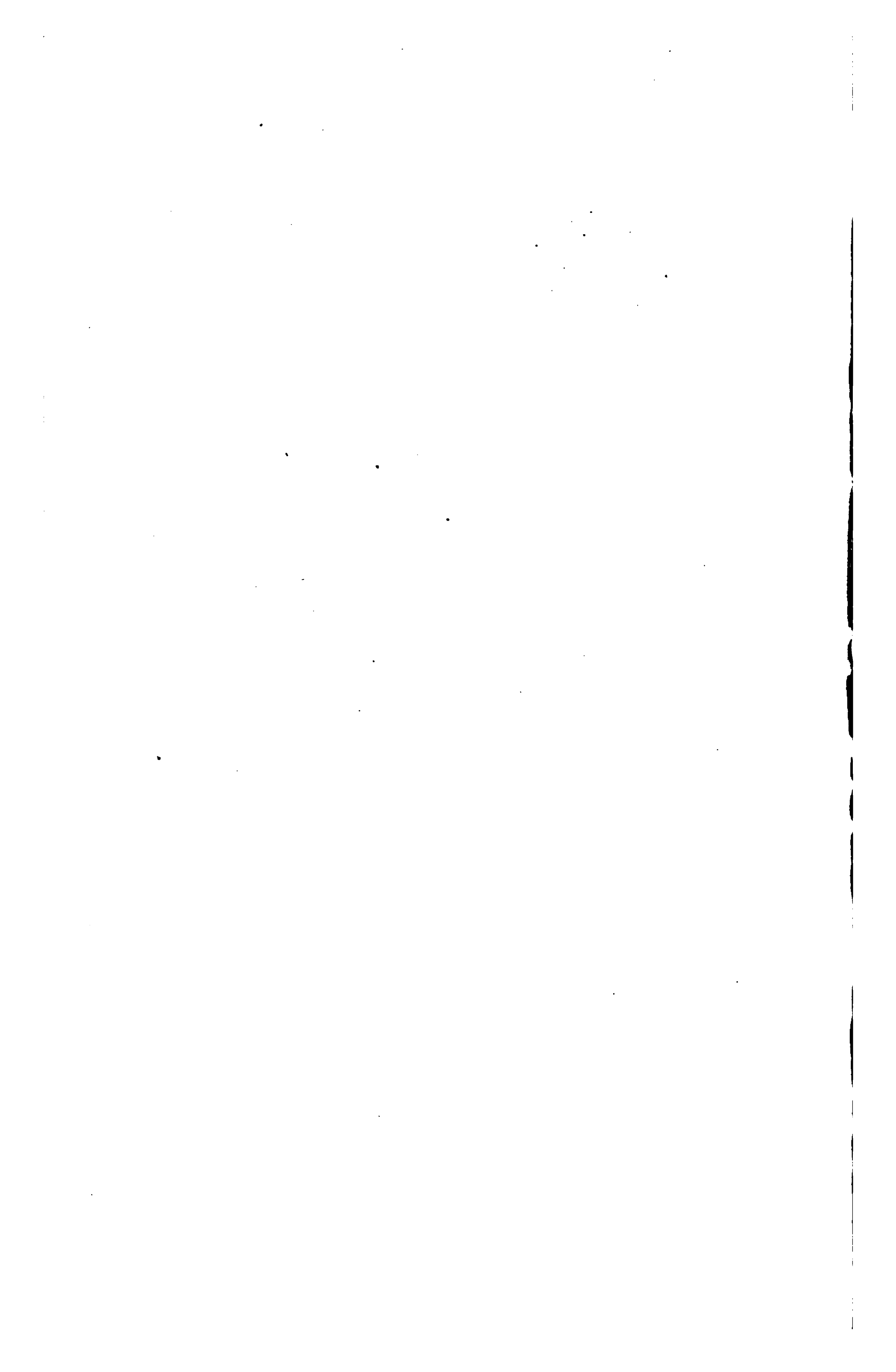
Mit den osmotischen und rein mechanischen Strukturen feindisperser Niederschläge wollen wir uns an andrer Stelle dieser Schrift bekannt machen.

ZWEITER TEIL.

Die wichtigsten Methoden zum Erhalten eines beliebigen kristallinischen Körpers in verschiedenen Dispersitätsgraden.

„Wer das Gesetz der Phänomene kennt, gewinnt dadurch nicht nur Kenntnisse, er gewinnt auch die Macht, bei geeigneter Gelegenheit in den Lauf der Natur einzugreifen und sie nach seinem Willen und zu seinem Nutzen weiter arbeiten zu lassen.“

H. Helmholtz.



II. Die wichtigsten Methoden zum Erhalten eines beliebigen kristallinischen Körpers in verschiedenen Dispersitätsgraden.

1. Allgemeines.

Beim Prozeß der Kristallisation eines beliebigen Körpers aus einer Lösung bilden sich immer disperse Systeme, deren Körner in weiten Grenzen verlieren: zuweilen sind es mit dem Zentimeter meßbare Kristalle, manchmal besteht die disperse Phase aus Kristallkeimen, welche hinsichtlich der Größe innerhalb einiger Zehner von $\mu\mu$ schwanken. Ein jeder Kristallisationsprozeß beginnt mit der Entstehung von Kristallkeimen, welche in ihren Dimensionen den molekularen sehr nahe kommen. Wir sehen also, daß *eine jede Kristallisation mit der Entstehung hochdisperser Systeme — der suspensoiden Lösung — beginnt.* Diese bemerkenswerte Tatsache ist nicht genügend beobachtet worden und zwar aus folgenden Gründen: durchaus nicht immer wird die hohe Dispersität der festen Phase längere Zeit hindurch beibehalten und nicht immer entsteht eine genügend große Anzahl disperser Teilchen.

Die Methode, die uns für einen beliebigen Körper disperse Systeme von längerer Existenzdauer und von beliebiger Dispersität zu erhalten gestattet, wollen wir die „*Kristallisationsmethode zur Herstellung disperser Systeme*" nennen; die andere allgemeine Methode zur Herstellung disperser Systeme basiert auf dem Lösungsprozeß der kristallinischen Phase. Es ist nicht schwer zu begreifen, daß *ein jeder Lösungsprozeß der kristallinischen Phase kurz vor dem vollständigen Lösen hochdisperse Systeme — die suspensoiden Lösungen — gibt.* Aus denselben Gründen wie bei der Kristallisation, kann man die Entstehung suspensoider Lösungen zu Ende des Lösungsprozesses leicht übersehen. Die „*Lösungsmethode zur Herstellung disperser Systeme*" muß uns verhelfen, je nach Wunsch disperse Systeme eines beliebigen Körpers, von beliebiger Stabilität und Dispersität, zu verwirklichen.

Endlich gibt es noch eine dritte allgemeine Methode, welche darauf beruht, daß im Dispersionsmittel gleichzeitig aber an verschiedenen Stellen periodisch bald die Kristallisation, bald eine Lösung vor sich geht. Es ist wiederum nicht schwer zu ersehen, daß *zu Beginn einer jeden Kristallisation aus genügend schwach übersättigten Lösungen und bei einem jeden Lösungsprozeß nahe der Sättigungskonzentration infolge der Wärmeungleichmäßigkeit die Entstehung suspensoider Lösungen vom angeführten Typus erfolgt.* Da es aber äußerst schwierig ist, eine beständige Wärmeungleichmäßigkeit in den erwähnten übersättigten oder der vollen Sättigung nahen Lösungen zu schaffen, welche genügen würde, im Laufe der für die Untersuchung notwendigen Zeit die wahrnehmbare Menge der dispersen Teilchen periodisch entstehen oder verschwinden zu lassen — so ist bis jetzt der „*Methode zur Herstellung disperser Systeme durch periodisch in der Zeit und im Raum abwechselnde Kristallisation und Lösen*“ nicht genügend Beachtung geschenkt worden. Aus diesen allgemeinen Bemerkungen sehen wir deutlich, daß von besonderen Eigentümlichkeiten des kolloiden Zustandes im Sinne von Th. Graham nicht die Rede sein kann. Alle drei Methoden zeichnen sich durch eine vollkommene Allgemeinheit aus und wir wollen dieselben kurz erklären. Es ist klar, daß wir uns zum vollen Begreifen aller drei Methoden mit dem Mechanismus der Kristallisation und des Lösens genügend bekannt machen müssen und ebenso auch die Theorie von Cl. Maxwell von der Ungleichmäßigkeit der Wärme eines jeden real existierenden Systems uns ins Gedächtnis zurückrufen müssen. Eine kurze Analyse aller dieser Prozesse wird deshalb der Erklärung einer jeden der drei Methoden vorausgehen.

2. Die Kristallisationsmethode.
Die Teilchen der dispersen Phase verringern im Laufe der Zeit progressiv ihre Dispersität.

A. Kurze Analyse des Kristallisationsprozesses.

Die Kristallisation kann in der Lösung auf verschiedene Weise hervorgerufen werden: Verringert sich die Löslichkeit der kristallisierenden Substanz mit der Temperaturabnahme, was mit seltenen Ausnahmen allgemein der Fall ist, so tritt, wenn man z. B. eine bei Zimmertemperatur gesättigte Lösung abkühlt, eine Ausscheidung von Kristallen ein. Tauchen wir z. B. eine bei 20° C gesättigte wässerige $Ag\,NO_3$-Lösung in flüssige Luft ein, so erhalten wir ein äußerst hoch-

disperses Kristallsystem, welches aus den feinsten mikroskopischen $Ag\,NO_3$-Kriställchen und Eis besteht.

Ebenso leicht ist es, die Kristallisation zu veranlassen, indem man die Reaktion der Herstellung des gewünschten Körpers in einem ihn wenig lösenden Dispersionsmittel verwirklicht, z. B.

$$Mn\,SO_4 + Ba\,(CNS)_2 + aq. = \underbrace{Ba\,SO_4}_{\text{kristallinischer Niederschlag.}} + Mn\,(CNS)_2 + aq.$$

Gießt man endlich die Lösung des zu untersuchenden Körpers in ein Dispersionsmittel, welches den Körper wenig, dagegen das Lösungsmittel gut löst, so erreichen wir auch auf diese Weise eine Kristallausscheidung. Wenn man z. B. eine alkoholische Schwefellösung in Wasser gießt, so nimmt man eine Bildung der dispersen kristallinischen Schwefelphase wahr.

Bezeichnen wir mit Q die Gesamtmenge der gelösten Substanz, welche sich in der Volumeinheit des Dispersionsmittels bis zum Kristallisationsbeginn befindet, durch L — die rauminhaltliche Löslichkeit im Dispersionsmittel unter den Bedingungen, bei welchen wir die Kristallisation führen, so stellt der Ausdruck Q—L die Anzahl der Grammmoleküle des zu untersuchenden Körpers dar, die sich nach Verlauf einer längeren oder kürzeren Zeit in Form einer grobdispersen Phase von praktisch konstanter Löslichkeit L ausscheiden muß. Wie man leicht ersieht, ist unter dem Ausdruck Q—L der Druck zu verstehen, bei welchem die Kondensation der Moleküle zu Kristallen beginnt; nennen wir ihn den „Kondensationsdruck". Wollen wir aber die Kristallisationsprozesse verschiedener Körper mit einander vergleichen, so genügt nicht die Kenntnis des „Kondensationsdruckes" allein, es ist unerläßlich zu wissen, was für einen „Kondensationswiderstand" ein jedes der zu untersuchenden Kristallsysteme besitzt. Diese „Kondensationswiderstände" sind bei den verschiedenen Kristallkörpern und Dispersionsmitteln durchaus nicht gleich. Je größer die Löslichkeit der sich ausscheidenden dispersen Phase im gewählten Dispersionsmittel, d. h. je größer die Molekularkohäsion der gelösten Moleküle zu denen des Dispersionsmittels ist, um so größer ist auch bei ein und demselben „Kondensationsdruck" der „Kondensationswiderstand". Durch welche Mittel — Abkühlung, Reaktionen, Änderung des Dispersionsmittels — wir auch die Kristallisation hervorrufen, der Mechanismus der Kondensation der Moleküle zu Kristallen bleibt der gleiche. Deshalb ist es gut, den Mechanismus des Kondensationsprozesses vom molekular-

kinetischen Standpunkt aus näher zu analysieren; bei den einzelnen Herstellungsarten disperser Systeme werden wir natürlich die Analyse ergänzen, jetzt wollen wir ihn aber nicht durch Details unnütz komplizieren.

Der Mechanismus der Kondensation im flüssigen Dispersionsmittel.

Nach den glänzenden Untersuchungen von J. Perrin über die Teilchenverteilung der dispersen Phase im Dispersionsmittel und nach der nicht minder ausgezeichneten Arbeit von The Svedberg über die Brownsche Bewegung hat die kinetische Theorie — eine der fruchtbarsten wissenschaftlichen Theorien — endlich eine feste experimentelle Grundlage erhalten. Die experimentellen Grundlagen der molekularkinetischen Anschauungen können natürlich anders ausgelegt werden, sobald wir in der Lage sein werden, den intermolekularen Raum, den wir jetzt für leer halten, mit Hilfe entsprechender Apparate energetisch auf unsere Sinnesorgane wirken zu lassen; wenn auch das letztere möglich wäre, so könnten wir dennoch der Bequemlichkeit halber mit molekularkinetischen Vorstellungen operieren. Wir wollen die allgemeinen Grundzüge des Kondensationsprozesses vom molekularkinetischen Standpunkt aus betrachten, zuerst das reine flüssige Dispersionsmittel. Die kinetische Theorie des flüssigen Zustandes ist durch die Arbeiten der berühmten Gelehrten Laplace und van der Waals in größerem oder geringerem Grade geklärt worden. Eine Flüssigkeit stellt eine Anhäufung einer Menge von Molekülen dar, welche sich in sehr geringer Entfernung voneinander befinden und mit außergewöhnlicher Schnelligkeit sich bewegen und sehr häufig aneinander prallen. Ein solches Molekularsystem wird vor dem Auseinanderfliegen durch die molekularen Anziehungskräfte geschützt, welche in der auf die inneren Schichten einen ungeheuren zur Oberfläche senkrechten Druck ausübenden Oberflächenschicht der Flüssigkeit eine besondere Bedeutung erlangen. Auf Grund der Formel von van der Waals kann man diesen einige Tausend Atmosphären betragenden Druck berechnen. Auf diese Weise kann man sich eine Flüssigkeit als eine Anhäufung von Molekülen mit den erwähnten Eigenschaften vorstellen, welche mit ungeheurer Gewalt durch die Oberflächenmembran komprimiert wird. Es muß noch hinzugefügt werden, daß die Form der Trajektorien der einzelnen Moleküle in der Flüssigkeit eine Zickzacklinie darstellt, deren einzelne Abschnitte nicht geradlinig, wie wir es für nicht übermäßig komprimierte Gase annehmen können,

sondern Kurven sind, was durch molekulare Anziehungskräfte bedingt wird. Die Moleküle von im Dispersionsmittel gelösten Körpern haben ebensolche zickzackartigen Trajektorien mit krummlinigen Abschnitten, weil zwischen den Molekülen des Dispersionsmittels und denen der gelösten Körper ebenfalls gegenseitige Anziehung stattfindet. Diese molekularen Anziehungskräfte wollen wir fernerhin lösende oder, was noch allgemeiner ist, dispergierende Kräfte nennen. Die Intensität der dispergierenden Kräfte ist für die verschiedenen Dispersionsmittel und für die in denselben löslichen Körper verschieden. Es ist leicht zu verstehen, daß vom Intensitätsgrade der dispergierenden Kräfte die Form der Trajektorien der gelösten Moleküle und die Häufigkeit des Zusammentreffens der letzteren abhängt. Je geringer die Intensität der dispergierenden Kräfte, desto häufiger treffen sich bei ein und derselben (gramm-molekularen) Konzentration der Lösung die gelösten Moleküle. Der angeführte Satz ist nur ein spezieller Fall des allgemeinen für den gelösten Zustand äußerst wichtigen Grundsatzes: Die Lösungen von gleicher gramm-molekularer Volumkonzentration verschiedener Körper in verschiedenen Dispersionsmitteln repräsentieren vom molekularkinetischen Standpunkt aus keine gleichbedeutenden Systeme, d. h. die Häufigkeit des Zusammentreffens der gelösten Moleküle, der osmotische Druck und andere Eigenschaften sind bei derartigen Systemen nicht gleich.

Nach den molekularkinetischen Ausführungen wollen wir zur Analyse des Kondensationsprozesses für beliebige Kondensationsfälle der Moleküle in beliebigen Dispersionsmitteln übergehen. Der Kondensationsprozeß hängt von den verschiedensten Faktoren ab: von der Löslichkeit des Körpers und von der latenten Kondensationswärme, von der Konzentration, bei welcher die Kondensation erfolgt, vom normalen Druck auf die Oberfläche des Dispersionsmittels, von dessen Dilektrizitätskonstanten und Viskosität, endlich vom Molekulargewicht der sich kondensierenden Moleküle und der Moleküle des Dispersionsmittels usw. Es ist selbstverständlich augenblicklich unmöglich den Einfluß aller Faktoren auf den Kondensationsprozeß infolge der außerordentlichen Kompliziertheit zu erforschen. Deshalb wollen wir die Aufgabe, die wir uns gestellt, vereinfachen und nur den Einfluß von zwei Faktoren auf den Kondensationsprozeß untersuchen: die Löslichkeit des sich kondensierenden Körpers und die Konzentration, bei welcher der Kondensationsprozeß

beginnt oder kürzer gesagt, die anfängliche Konzentration der sich kondensierenden Moleküle. Den Kondensationsprozeß können wir der besseren Übersicht wegen in zwei Stadien teilen: das erste Stadium besteht in der Kondensation der Moleküle in unsichtbare oder bei den allergünstigsten Belichtungsbedingungen ultramikroskopisch kaum sichtbare Kriställchen — Molekülkomplexe; vom molekularkinetischen Standpunkt aus betrachtet verläuft der Kondensationsprozeß im ersten Stadium genau ebenso wie auch die Reaktion in den Lösungen. Die Geschwindigkeit im ersten allerwichtigsten Moment des ersten Stadiums der Kondensation kann folgendermaßen ausgedrückt werden:

$$W = K \cdot \frac{\text{Kondensationsdruck}}{\text{Kondensationswiderstand}} = K \cdot \frac{Q-L}{L} = K \cdot \frac{P}{L} = K \cdot U \quad (1.);$$

worin W die Geschwindigkeit der Kondensation im ersten Moment, Q, wie schon früher erwähnt, die Gesamtmenge der in der Volumeinheit der Lösung bis zum Kristallisationsbeginn befindlichen Moleküle, L die gewöhnliche Löslichkeit der grobdispersen Phase; $Q-L=P$ den Überfluß der Moleküle darstellt, welche nach Verlauf einer längeren oder kürzeren Zeit in Form einer grobdispersen Phase sich ausscheiden müssen; das Verhältnis $\frac{P}{L}=U$ kann man als spezifische Übersättigung zu Beginn der Kondensation bezeichnen. Man darf nicht aus dem Auge lassen, daß die Formel (1) nur für jenes Stadium (von uns als erstes Stadium bezeichnet) des Kondensationsprozesses Geltung hat, sobald die überflüssigen Moleküle und ihre kleinsten Komplexe beim gegenseitigen Zusammenstoßen im Dispersionsmittel sich kondensieren; nur unter diesen Bedingungen haben die kinetischen Auslegungen analog denen, welcher man sich in der Kinetik homogener Systeme als Richtschnur bedient, einen Sinn.

Das zweite Stadium des Kondensationsprozesses besteht im Wachstum der Teilchen der dispersen Phase durch Diffusion. Die Geschwindigkeit eines derartigen Prozesses wird entsprechend der Theorie von Noyes-Nernst also ausgedrückt:

$$V = \frac{D}{\delta} \cdot O \cdot (C-l) \qquad (2.),$$

wobei D der Diffusionskoeffizient, δ die Länge des Diffusionsweges (die Dicke der adhärierenden Schicht), C die Konzentration der umgebenden Lösung, l die Teilchenlöslichkeit der dispersen Phase bei einem bestimmten Dispersitätsgrade ist; C—l stellt

die absolute Übersättigung dar.[17]) Wir wollen jetzt bei den Formeln (1) und (2) etwas verweilen. Der unmittelbare Versuch zeigt uns, daß die Geschwindigkeit, mit der die Kondensation erfolgt, bei sonst annähernd gleichen Bedingungen um so größer ist, je bedeutender P; bei gleichem P ist die Kondensationsgeschwindigkeit um so größer, je kleiner L; es geht also aus dem Versuch hervor, daß die Kondensationsgeschwindigkeit sich in direkter Abhängigkeit von $U = \frac{P}{L}$ befindet, d. h. daß mit dem Kleiner- oder Größerwerden von U auch die Kondensationsgeschwindigkeit ab- oder zunimmt; wir können aber auf Grund des Versuchs nicht behaupten, daß dieselbe direkt proportional U ist; wenn wir in der Formel (1) eine solche Proportionalität zugelassen haben, so geschah es in Anbetracht dessen, daß die erwähnte Abhängigkeit als die einfachste, natürlichste, für die Analyse des Kondensationsprozesses bequemste und theoretisch als die wahrscheinlichste Erklärung erscheint. Aus den Formeln (1) und (2) werden die charakteristischeren Fälle der Kondensation sofort klar und man begreift viele Kondensationserscheinungen, welche auf den ersten Blick von einander verschieden erscheinen können.

Die Formel (2): $V = \frac{D}{\delta} . O . (C-l)$ zeigt, daß das Wachstum der Teilchen der dispersen Phase in zwei Fällen stark gehemmt werden kann: 1. wenn die Differenz C—l und 2. wenn D klein sind. Der erste Fall tritt bei äußerst schwachen Konzentrationen der reagierenden Lösungen ein, der zweite bei sehr starken Konzentrationen, sobald an vielen Punkten des Dispersionsmittels fast momentan verhältnismäßig wenig bewegliche n i c h t m o l e k u l a r -disperse Teilchen dank der großen Kondensationsgeschwindigkeit im ersten Moment W entstehen; diese nicht molekular-dispersen Teilchen verbinden sich nur langsam mit einander.

Bezeichnen wir den Kondensationsprozeß, sobald an demselben hauptsächlich Molekülaggregate (nichtmolekular-disperse Teilchen) beteiligt sind, als A g g r e g a t i o n s - K o n d e n s a t i o n s p r o z e ß,[18])

---

[17]) Die Formel (2) ist nicht nur das Resultat der Theorie von N o y e s - N e r n s t , sondern ist auch glänzend von J o h a n n A n d r e j e w experimentell durch die ausführlichen Untersuchungen, betreffend die Wachstumsgeschwindigkeit der Kristalle von Citronensäure, Orthochlordinitrobenzol (in Äther) und $NaClO_3$, begründet worden. Journal d. russ. chem. Ges. **40**, 397—444 (1908). Vergl. Koll.-Zeitschr. **2**, 236 (1908).

[18]) Koll.-Zeitschr. **5**, 155 (1909).

im entgegengesetzten Fall, sobald hauptsächlich einzelne Moleküle teilnehmen, als molekularen Kondensationsprozeß. Genau genommen kommen diese Prozesse jeder für sich allein nicht vor, weil der eine in größerem oder geringerem Maße vom anderen begleitet wird, aber bei äußerst starken Konzentrationen der reagierenden Lösungen herrscht der Aggregationsprozeß, bei sehr schwachen der molekulare Kondensationsprozeß vor. Selbstverständlich haben beide Prozesse für beliebige Dispersionsmittel bei geeigneter Kondensationsgeschwindigkeit im ersten Moment W Geltung.

Durch die Gleichung (1) $W = K \frac{\text{Kondensationsdruck}}{\text{Kondensationswiderstand}} = K . \frac{P}{L} = K . U$ werden unter anderem folgende Erscheinungen anschaulich und einfach erklärt: man erhält z. B. bei einem Kondensationsdruck von einigen Gramm (P) die schwerlöslichen Substanzen (z. B. $Al_2O_3 . 3 H_2O$, Ag Cl) in Form von allerfeinstem gallertartigem oder quarkähnlichem Niederschlage (Vereinigung von allerfeinsten Kriställchen), die leichtlöslichen dagegen (z. B. Na Cl) in Form von wenigen deutlichen Kristallen. Betrachten wir uns die Formel (1), so sehen wir, daß im ersten Fall der Kondensationswiderstand gering war, weshalb auch die Kondensationsgeschwindigkeit W sehr groß ist, im zweiten Fall ist aber dank dem bedeutenden Widerstande die Kondensationsgeschwindigkeit gering; die Formel (1) zeigt uns aber auch, welcher Art die Bedingungen sein müssen, um z. B. für $Al_2O_3 . 3 H_2O$ und Na Cl den früheren entgegengesetzte Resultate zu erhalten. Führen wir die Reaktion zum Erhalten von $Al_2O_3 . 3 H_2O$ in stark ammoniakalischer Lösung, worin es bedeutend löslicher ist als in Wasser, und die Reaktion zum Erhalten von Na Cl (z. B. Na CNS + HCl)[19]) in einer Mischung von Äther und Amylalkohol, worin Na Cl praktisch unlöslich ist, so erhält man[20]) im ersten Fall deutliche Mikrokristalle, im zweiten einen quarkähnlichen in jeder Hinsicht an Ag Cl erinnernden Niederschlag. Die angeführten Beispiele und die Formel (1) reden eine beredte Sprache; ein jeder denkende Mensch muß daraus ersehen, daß es einen „spezifisch amorph-kolloiden" Körper gar nicht gibt, und daß man einen beliebigen Körper, so wenig löslich derselbe auch sein mag, bei entsprechend geringem P, d. h. auch

[19]) Es ist noch besser Na CNS durchs Na-Alkoholat zu ersetzen. Journ. d. russ. chem. Ges. **40**, 1127 (1908).

[20]) Vergl. Koll.-Zeitschr. **2**, **3**, **4**, **5** (1907—1909).

genügend kleinem W in großen Kristallen erhalten kann. In äußersten Fällen — bei verschwindend kleinem L — wird man, um große Kristalle zu erhalten, natürlich ganze Seen von reagierenden Lösungen und Jahrhunderte gebrauchen, aber am Erhalten von Kristallen zu zweifeln wäre ebenso widersinnig, wie die Kristallinität von Na Cl in Abrede zu stellen, weil es in quarkähnlichem Zustande erhalten werden kann. Jetzt müssen wir unsere Aufmerksamkeit darauf richten, daß die Begriffe „praktisch unlöslich, praktisch momentane Reaktion oder Kondensation" sehr dehnbar sind. In der Tat kann die Geschwindigkeit W in den weitaus meisten Fällen bei den durch eine Reaktion in den Lösungen entstehenden Niederschlägen von „praktisch unlöslichen Körpern" von unseren Sinnesorganen nicht quantitativ unterschieden werden und scheint für Körper obgleich „praktisch" unlöslich, aber doch von verschiedener Löslichkeit gleich momentan zu sein. Wir können aber nicht daran zweifeln, daß diese Geschwindigkeiten in Wirklichkeit zehn-, hundert-, tausendfach usw. verschieden sind, ebenso wie die „praktisch unlöslichen Körper" in hohem Grade hinsichtlich der Löslichkeit sich unterscheiden. Es ist natürlich, daß wir in den untersuchten Beispielen die wahre Geschwindigkeit W nicht messen können, wir können jedoch ihre Veränderlichkeit nach der Größe U, von welcher W in direkter Abhängigkeit sich befindet, beurteilen. Um das Gesagte sich klar vorstellen zu können, wollen wir hier eine Tabelle für U und W bei konstantem P aber variierendem L zusammenstellen:

P	L	U	W
10^{-2}	10^{-4}	10^{2}	$K.10^{-2}$
10^{-2}	10^{-5}	10^{3}	$K.10^{-3}$
10^{-2}	10^{-6}	10^{4}	$K.10^{-4}$
10^{-2}	10^{-7}	10^{5}	$K.10^{-5}$
10^{-2}	10^{-8}	10^{6}	$K.10^{-6}$
10^{-2}	10^{-9}	10^{7}	$K.10^{-7}$
10^{-2}	10^{-10}	10^{8}	$K.10^{-8}$

Beim ersten Blick auf diese Tabelle sieht man, daß bei gleichem P aber verschiedenem U, wie z. B. $U = 10^2$ und $U = 10^6$ man nicht disperse Systeme von gleichen Eigenschaften erhalten kann, weil die Kondensationsgeschwindigkeiten $W = K.10^2$ und $W = K.10^6$ stark von einander abweichen. Es muß bemerkt werden, daß zum klaren Verständnis der Bildung suspensoider Lösungen äußerst wichtig ist zu wissen, daß hierbei die Hauptrolle die spezifische Konzentration $\frac{C}{L}$

spielt und nicht die absolute Konzentration C.[21]) Durchaus falsch wäre die Schlußfolgerung, als ob die absolute Konzentration ohne wesentliche Bedeutung wäre, die letztere bedingt z. B. die Entstehung der Gallerte oder der suspensoiden Lösung.

Ein gleicher und dabei hoher Wert für W kann auf zweierlei Weise erreicht werden: 1. durch Vergrößerung von P bei genügend großem L und 2. durch Verringerung von P bei sehr kleinem L. Im zweiten Fall werden die dispersen Teilchen bedeutend von einander entfernt sein und wir erhalten eine suspensoide Lösung oder Suspension, im ersten Fall aber einen quarkähnlichen oder gallertartigen Niederschlag.

Die Kristallisation (Übergangsprozeß aus einem flüssigen in den festen Zustand) chemisch und physikalisch gleichartiger Flüssigkeiten kann durch folgende Formel ausgedrückt werden:

$$W = K \frac{\text{Kondensationsdruck}}{\text{Kondensationswiderstand}} = K \frac{T - T_1}{R} = K \, . \, U \qquad (1.)$$

worin W die Kondensationsgeschwindigkeit im ersten Moment, $T - T_1$ die absolute Unterkühlung, R die latente Kristallisationswärme ausdrücken; U kann man als die spezifische Unterkühlung zu Beginn der Kondensation bezeichnen.

Auf Grund der Arbeit von G. Tammann[22]) kann man für die Wachstumsgeschwindigkeit der Kristalle im weiteren Verlauf der Kondensation folgende Formel anwenden:

$$V = \frac{H}{\delta} \, . \, O \, (t - T_1) \qquad (2.)$$

worin H den Wärmeleitungskoeffizienten und t die Schmelztemperatur bei gegebenem Dispersitätsgrade darstellt. Bei großem W und beim Erstarren gleichartiger Flüssigkeiten wird der „Aggregations-Kristallisationsprozeß" eine Rolle spielen, was G. Tammann ignoriert hat und deshalb zu nicht ganz richtigen Schlußfolgerungen in Betreff der Zahl der Punkte der Kondensation und der Wachstumsgeschwindigkeit der Kristalle bei starken Unterkühlungen gelangt. Die Verringerung der Wachstumsgeschwindigkeit bei starken Unterkühlungen wird durch den „Aggregations-Kristallisationsprozeß" hervorgerufen, der besonders langsam im flüssigen aus Molekülen und Molekülaggregaten von verschiedener vektorialer Struktur bestehenden Mittel vor sich geht

[21]) Koll.-Zeitschr. **5**, 157 (1909).

[22]) G. Tammann, Kristallisieren und Schmelzen (Leipzig 1903) 131—161.

(Polymorphismus). Aus der kurzen Analyse des Mechanismus der Kondensation ergeben sich folgende drei Folgerungen:

I. Beim Kondensationsprozeß muß man zwei Stadien unterscheiden: das erste Stadium kommt dank dem gegenseitigen Zusammenprallen und dem Verschmelzen der Teilchen von sehr hohem Dispersitätsgrade zu stande; die Geschwindigkeit eines derartigen Prozesses ist gewöhnlich sehr groß im Verhältnis zu der Diffusionsgeschwindigkeit des Wachstums der Kristalle, welche im zweiten Stadium vorhanden ist.[23]) Die Kondensations- und Wachstumsgeschwindigkeit werden unter natürlichen Bedingungen (d. h. Vermeiden des Durchmischens usw.) durch folgende Formeln ausgedrückt:

Die Kristallisation aus den Lösungen.

$$W = K \cdot \frac{Q-L}{L} \qquad (1.)$$

und gemäß der von J. Andrejew experimentell begründeten Theorie von Noyes-Nernst

$$V = \frac{D}{\delta} \cdot O\,(C-l) \qquad (2.)$$

Die Kristallisation chemisch und physikalisch gleichartiger Flüssigkeiten.

$$W = K\,\frac{T-T_1}{R} \qquad (1.)$$

und gemäß den Arbeiten von Gernez, O. Lehmann, Moore und besonders G. Tammann

$$V = \frac{H}{\delta} \cdot O\,(t-T_1) \qquad (2.)$$

Für die Lösungen sehr leichtlöslicher Körper muß man auch die Wärmediffusion in Betracht ziehen.

II. Die Kristallgröße (beim Einhalten der Bedingung [im Fall der Kristallisation aus einer Lösung], daß das Produkt der Multiplikation der Konzentration mit dem Volum der Lösung[24]) eine konstante Größe darstellt und daß genügend (häufig sogar sehr viel) Zeit zum Zuendeführen

[23]) Koll.-Zeitschr. **5**, 219 (1909).

[24]) In der Koll.-Zeitschr. **4**, 134—136 (1909) habe ich ausführlich diese Bedingung behandelt.

des Kristallisationsprozesses vorhanden ist) befindet sich in umgekehrter Abhängigkeit von W.

III. Mit zunehmendem W wächst auch progressiv die Zahl der Punkte der Kondensation, bei sehr großem W findet der Aggregations-Kristallisationsprozeß statt, welcher in der langsamen Vereinigung von kleinsten den Molekülen nahen Kriställchen zu großen Kristallen besteht.

B. Die Methode zum Erhalten von suspensoiden Lösungen bei kleinen Werten U.

Es ist schon die Rede davon gewesen, daß zu Beginn einer jeden Kristallisation suspensoide Lösungen entstehen und wir haben die Gründe kennen gelernt, weshalb ihre Entstehung dem Forscher häufig verborgen bleibt; nach der eben ausgeführten Analyse des Mechanismus des Kondensationsprozesses wird diese Erscheinung noch verständlicher. Nehmen wir z. B. eine im Verhältnis zu großen Kristallen gesättigte wäßrige Na Cl-Lösung, so wird dieselbe keine Kristalle ausscheiden, wenn wir nicht das Lösungsmittel verdampfen oder durch irgend welche Mittel die Löslichkeit von Na Cl verringern. Erniedrigen wir die Temperatur der Lösung um einen geringen Bruchteil von einem Grad, so wird dieselbe im Verhältnis zu großen Kristallen etwas übersättigt sein, aber eine spontane Kristallausscheidung wird doch nicht stattfinden; die spezifische Übersättigung kann bis $U = \frac{P}{L} = 0{,}2$ gehen, ohne daß eine spontane Kristallisation erfolgt, obgleich 7,16 g Na Cl in Form von großen Kristallen ausgeschieden werden müßten[25]). Das Ausbleiben der Kristallisation im gegebenen Fall ist leicht zu verstehen, wenn man in Betracht zieht, daß die Löslichkeit einer kristallinischen Substanz eine Funktion ihrer Dispersität ist und daß bei der spontanen Kristallisation im ersten Augenblick keine anderen, als der molekularen Größe nahe Kriställchen entstehen können, welche eine bedeutend größere Löslichkeit besitzen als die gewöhnliche den großen Na Cl-Kristallen eigene. Es ist deshalb durchaus nicht erstaunlich,

---

[25]) Zeitschr. f. phys. Chemie **43**. 565 (1903).

wenn man keine spontane Kristallisation in den im Verhältnis zu großen Kristallen übersättigten Na Cl-Lösungen wahrnimmt, denn diese Lösungen sind im Verhältnis zu den kleinsten zu Beginn der Kristallisation entstehenden Kriställchen noch nicht gesättigt. Wenn eine bei hoher Temperatur gesättigte Na Cl-Lösung ein für den Kristallisationsprozeß völlig homogenes System darstellen würde, so könnten wir die Übersättigung U (durch Abkühlung der Lösung) bedeutend weiter als 0,2 führen, denn man kann annehmen, daß die Löslichkeit der Na Cl-Kristallkeime mindestens zweimal größer ist als die gewöhnliche Löslichkeit der größeren Kristalle. Das erwähnte System ist aber für den Kristallisationsprozeß nicht homogen: die freie Oberfläche der Lösung, die Gefäßwandungen, die Anwesenheit im Innern der Lösung von kaum vermeidbaren Stäubchen praktisch unlöslicher Körper, das alles ruft eine spontane Kristallisation hervor, bevor noch das theoretisch denkbare Maximum der der Löslichkeit der Na Cl-Kristallkeime entsprechenden Übersättigung erreicht ist. Außer den angeführten Ungleichartigkeiten existiert noch eine molekulare Wärmeungleichmäßigkeit (Cl. Maxwell), die darin besteht, daß bei einer konstanten mit dem Thermometer meßbaren Temperatur im System Moleküle sowohl von höherer als auch niedrigerer Temperatur vorhanden sind. Die Moleküle mit niedrigerer Temperatur müssen in stark übersättigten Lösungen eine spontane Kristallisation hervorrufen, bevor noch die Übersättigung der Löslichkeit der Kristallkeime entspricht. Man begreift leicht, daß bei derselben relativen Übersättigung U die Übersättigung bei einem weniger löslichen Körper stabiler sein wird als bei einem löslicheren Körper, weil die absolute Übersättigung P beim letzteren, d. h. die Zahl der Moleküle die der gewöhnlichen Löslichkeit entsprechenden übertreffen, größer ist. Ist diese Mehrzahl der Moleküle (was für leichtlösliche Körper wie z. B. Na Cl zutrifft) sehr groß, so ist die Möglichkeit auch bedeutend größer, daß die eine oder andere Ungleichartigkeit eine spontane Kristallisation hervorrufen wird. Auf Grund dieses kann man bei Körpern von sehr geringer Löslichkeit (z. B. $Ba\,SO_4$) leicht eine Übersättigung $U = 2$ erreichen, ohne daß man besondere Vorsichtsmaßregeln zu ergreifen braucht. Bei leichtlöslichen Körpern dagegen sind stabile stark übersättigte Lösungen nur dann möglich, wenn löslichere Kristallvarietäten des betreffenden Körpers oder löslichere Kristallverbindungen mit dem Lösungsmittel vorhanden sind. So gibt z. B. Manganrhodanid sehr leicht stark übersättigte Lösungen, aus denen beim sorgfältigen Aufbewahren nicht

das stabilere (weniger lösliche) Kristallhydrat $Mn(CNS)_2 . 4 H_2O$, sondern die wenig stabilen Hydrate (löslicheren) $Mn(CNS)_2 . 3 H_2O$ und $Mn(CNS)_2 . 2 H_2O$ (aus stark übersättigten Lösungen) sich ausscheiden. Bei den Na Cl-Lösungen beginnt aus den eben untersuchten Gründen, sobald die Übersättigung U den Wert 0,2 (zuweilen auch früher) überschritten hat, die spontane Kristallisation, wobei es nicht gelingt, die Entstehung der suspensoiden Lösung beim Beginn der Kristallisation zu bemerken. Es ist leicht zu beweisen, daß eine suspensoide Lösung wohl existierte, die aber aus verschiedenen Gründen sich der Beobachtung entzog: da U sehr klein ist, so ist auch die Anzahl der Kristallisationspunkte nicht groß, folglich kommt auf jeden Punkt sehr viel vom Nährmaterial; der hochdisperse Zustand kann deshalb nicht lange dauern; aber auch angenommen den Fall, daß die Zeitdauer nicht so kurz bemessen ist, so wäre es trotzdem sehr schwer, das Stadium der suspensoiden Lösung wahrzunehmen, weil die Anzahl der dispersen Teilchen dank dem kleinen U zu gering ist. Unter obigen Bedingungen kann auch keine stabile Suspension entstehen, weil die Diffusionsgeschwindigkeit des Wachstums der kleinsten Kriställchen, wie man aus der Formel $V = \frac{D}{\delta} . O (C—l)$ ersieht, groß ist, denn die Geschwindigkeit ist proportional zu C—l und in unserem Fall bedeutend.

Aus dem untersuchten Beispiel der wäßrigen Na Cl-Lösung sehen wir klar, daß zur Vergrößerung der Stabilität der suspensoiden Lösungen und Suspensionen man auf irgend eine Weise die Löslichkeit von NaCl in Wasser verringern muß oder ein Dispersionsmittel wählen, welches Na Cl in geringem Grade löst, außerdem muß die anfängliche Übersättigung U so groß sein, daß die Anzahl der Kristallisationspunkte sich nicht der Wahrnehmung entziehe. Man darf aber nicht vergessen, daß bei zu großem U bei *merklicher Löslichkeit des Körpers* die Geschwindigkeit des Diffusionswachstums sehr groß und die suspensoide Lösung nicht stabil sein wird, weil die Teilchen derselben durchs Wachsen schnell ihre Dispersität vergrößern werden. Führt man die Reaktion zum Na Cl-Erhalten in den Alkoholen der Fettreihe, in welchen Na Cl wenig löslich ist, so gelingt es Suspensionen und suspensoide Na Cl-Lösungen zu erhalten.

Wir wollen etwas genauer die Entstehung von suspensoiden Lösungen und Suspensionen bei kleinem U am $Ba SO_4$-Beispiel studieren: die Löslichkeit von $Ba SO_4$ in Wasser ist bei 18,3° C gleich 0,00024 g in 100 ccm. Führen wir die Reaktion

$$Mn SO_4 + Ba (CNS)_2 = Ba SO_4 + Mn (CNS)_2$$

in wäßrigen Lösungen von verschiedenen Konzentrationen, so bemerken wir folgendes: bei einer anfänglichen Übersättigung U von 4—7 gelingt es nicht eine Entstehung von suspensoiden Lösungen und Suspensionen wahrzunehmen; bei langem Stehen der Lösungen erscheinen an den Gefäßwandungen mikroskopische Kriställchen, der Bildung derselben geht aber nicht nur keine Trübung voraus, sondern es ist nicht einmal eine schwache Opaleszenz zu bemerken. Da die Anzahl der entstehenden Kriställchen beim angeführten Wert U verhältnismäßig nicht groß ist und da, wie der Versuch zeigt, die Mehrzahl der Kriställchen äußerst fest an den Gefäßwandungen haftet, so wird es auch klar, warum das suspensoide Kristallisationsstadium so schwer zu unterscheiden ist: offenbar vollzieht sich die Kristallisation im untersuchten Fall hauptsächlich in der Nähe der Gefäßwandungen, und die im Innern der Lösungen entstehenden Kristallkeime sind in so geringfügiger Anzahl, daß sie nicht im stande sind, eine merkliche Opaleszenz hervorzurufen; sobald aber U sich 7,5 nähert, kann man schon mit Hilfe des Ultramikroskops das suspensoide und Suspensions-Kristallisationsstadium verfolgen. Beim Zusammengießen der reagierenden Lösungen zu je 1 Liter erscheint die mit dem unbewaffneten Auge sichtbare Opaleszenz 6—8 Stunden später; der Niederschlag setzt sich, wenn auch nicht vollständig, nach 24 Stunden zu Boden; die größten Körnchen sind deutlich kristallinisch. Beim Eintritt der Opaleszenz entstehen in der Lösung glänzende energisch sich bewegende Teilchen, welche sehr bald ihre Dispersität verringern und nach einer Stunde enthält das ultramikroskopische Präparat schon sehr wenige von den sich bewegenden Teilchen. Auf diese Weise dauert das suspensoide Kristallisationsstadium eine Stunde, das Suspensionsstadium dagegen 12 Stunden. Vergrößern wir U, so nimmt die Dauer des suspensoiden Stadiums immer mehr ab und bei $U = 25$ ist dasselbe so schnell vorübergehend, daß man es kaum ultramikroskopisch verfolgen kann. Die geringe Stabilität des suspensoiden Stadiums bei zunehmendem U geht aus den Formeln $W = K \frac{Q-L}{L} = K.U$ und $V = \frac{D}{\delta} . O\,(C-l)$ hervor. Nimmt U zu, so wächst auch die Geschwindigkeit der Entstehung der kleinsten Kristallkeime, wobei auch ihre Anzahl in der Volumeinheit des Dispersionsmittels zunimmt, dieselbe vergrößert sich aber nicht in dem Maße, daß die Konzentration (C) der Lösung um die Kriställchen herum geringer wird, als sie bei kleineren Werten U war. Mit anderen Worten wächst U von 7,5—25,

so vergrößert sich die Konzentration der Lösung (C) um die Teilchen der suspensoiden Lösung herum, folglich nimmt auch die Wachstumsgeschwindigkeit (V) der Teilchen zu. Außerdem wird mit zunehmender Anzahl der anfänglich in der Lösung entstehenden kleinsten beweglichen Kristallkeime auch die Möglichkeit zusammen zu treffen und zusammen zu wachsen infolge des „Aggregations-Kristallisationsprozesses" immer größer, obgleich im gegebenen Fall der letztere Grund weniger wesentlich ist als der erste resp. die verhältnismäßig größere Geschwindigkeit V. Um sie zu verringern muß man, ohne U zu vergrößern, C verkleinern und das erreicht man durch Verringerung der Löslichkeit L.

Nehmen wir an, U ist, wie auch früher = 7,5; bei einer Löslichkeit von $Ba\,SO_4$ in Wasser = 0,00024, werden wir haben:

$$U = \frac{\overset{Q}{0{,}00204} - \overset{L}{0{,}00024}}{\underset{L}{0{,}00024}} = 7{,}5$$

Verringern wir die Löslichkeit von $Ba\,SO_4$ z. B. durch Zusatz von Alkohol zum Wasser 10 mal, so muß die anfängliche Konzentration von $Ba\,SO_4$ (Q_1) 10 mal verringert werden, damit U = 7,5 bleibt, denn es muß die Gleichung eingehalten werden:

$$U = \frac{Q_1 - \overset{L_1}{0{,}000024}}{\underset{L_1}{0{,}000024}} = 7{,}5$$

hieraus:

$$Q_1 = 7{,}5 \, . \, 0{,}000024 + 0{,}000024 = 0{,}000204 = \frac{Q}{10}$$

Auf diese Weise hat die anfängliche Konzentration sich 10 mal verringert. Als die anfängliche Konzentration (Q) = 0,00204 g war, betrug die Menge der Substanz, die sich schließlich in Form eines grobdispersen Niederschlages ausscheiden mußte, 0,00180 g, folglich muß, sobald die anfängliche Konzentration sich 10 mal verringert, der sich ausscheidende Niederschlag 0,000180 g betragen. Da $W = W_1 = K \, . \, 7{,}5$ ist, so ist die Geschwindigkeit der Kondensation zu kleinsten Kirstall keimen in beiden Fällen gleich. Jetzt fragt es sich, wie sich bei abnehmender Löslichkeit und k o n s t a n t e m U die Zahl der Kristallkeime verändert. Es sind drei Fälle denkbar: 1. die Zahl der Kristallkeime bleibt unverändert, 2. sie vergrößert sich und 3. sie nimmt ab. Der Wirklichkeit entspricht am meisten die letzte Annahme, obgleich

dieselbe für die Erhöhung der Stabilität des suspensoiden Kristallisationsstadiums am wenigsten günstig ist. Um der Wirklichkeit möglichst nahe zu kommen, können wir annehmen, daß die Zahl der Kristallkeime bei konstantem U proportional der Löslichkeitsabnahme sich verringert, d. h. wenn $\frac{L}{L_1} = 10$, dann $\frac{n}{n_1} = 10$, oder bei U = konst., $L \cdot n_1 = L_1 \cdot n$. Auf jeden Kristallisationspunkt kommt unter dieser Bedingung in beiden Fällen das gleiche Quantum Nährmaterial, im zweiten Fall ist aber dieses Quantum um so viel weniger verteilt, um wie viel die Löslichkeit abgenommen hat. Aus der Formel $V = \frac{D}{\delta} \cdot O \cdot (C-l)$ geht hervor, daß, wenn die Löslichkeit 10mal abnimmt, $V_1 = \frac{V}{10}$, d. h. die Diffusionswachstumsgeschwindigkeit der dispersen Teilchen sich 10mal verringert hat.

Die eben entwickelte Theorie wird glänzend qualitativ durch Versuche bestätigt: indem wir die Ba SO_4-Löslichkeit in Wasser durch Alkoholzusatz verringern, verlängern wir in der Tat die Dauer des suspensoiden Kristallisationsstadiums. Die quantitative Prüfung der obigen Theorie ist äußerst schwierig und bei der augenblicklichen Entwicklung der Lehre von den dispersen Systemen genügt ein qualitatives Übereinstimmen der Theorie mit dem Versuch. Wie auch schon früher gesagt wurde, beansprucht diese Theorie garnicht ein quantitatives Übereinstimmen mit dem Versuch, weil schon bei ihrer Aufstellung wissentlich bedeutende Vereinfachungen zugelassen wurden.

Der Verfasser dieses hat sich dieser Theorie als einer zuverlässigen Richtschnur bei seinen Untersuchungen die dispersen Systeme betreffend mit großem Erfolge bedient und kein einziges Mal hat er die Richtigkeit der Folgerungen von der qualitativen Seite her anzweifeln können.

Wollen wir also für einen beliebigen Körper ein andauerndes suspensoides Kristallisationsstadium bei kleinem U schaffen, so müssen wir diesen Körper in sehr geringe Löslichkeitsverhältnisse bringen. Die Löslichkeit muß geringer als 0,0001 g in 100 ccm des Dispersionsmittels sein.

Die bei kleinem U erhaltenen suspensoiden Lösungen unterscheiden sich von den suspensoiden Lösungen, mit denen wir erst weiter unten uns bekannt machen werden, durch die verhältnismäßig geringe Zahl von dispersen Teilchen und dadurch, daß diese Teilchen ihre Dispersität

durch den langsamen Zufluß von Nährmaterial zu denselben verringern, welches sich im Dispersionsmittel in sehr großer Verdünnung befindet; außerdem tritt die ultramikroskopisch wahrnehmbare disperse Phase dank den verhältnismäßig kleinen W und V nach sehr großen Zeiträumen auf. Infolge der letzten Eigenschaft gelingt es nicht, bei Körpern von sehr geringer Löslichkeit das suspensoide Stadium zu verfolgen, aber ohne Zweifel gibt es ein solches: für Ba SO_4 ist bei U = 7,5 das suspensoide Stadium von kurzer Dauer, aber doch deutlich sichtbar; als Resultat der Kristallisation erscheinen holoedrische Mikrokristalle, wobei der unmittelbare Kristallisationsprozeß mehrere Tage dauert. Gemäß der ausgeführten Theorie kann man das suspensoide Stadium durch eine Löslichkeitsverringerung bei konstantem U verlängern, hierbei verringert sich aber die Anzahl der Punkte, in denen die Kristalliastion erfolgt. Wenn man bei U = 7,5 die Löslichkeit z. B. millionmal verringert, so wird die Zahl der Kristallisationspunkte so klein und das Wachstum bis zur ultramikroskopischen Größe von so langer Dauer, daß es, wenn auch nicht ganz unmöglich, so doch sehr schwer sein wird das suspensoide Stadium zu verfolgen. Aber unsere Theorie sagt, daß trotz der scheinbaren Homogenität der Lösung wir es doch nicht mit einer echten Lösung (es wäre sonderbar anzunehmen, daß von der Vergrößerung des Dispersitätsgrades die Löslichkeit 7,5mal zugenommen hätte), sondern mit einer suspensoiden von sehr geringer Konzentration zu tun haben, wobei die Teilchen dieser suspensoiden Lösung, wenn man ein genügend großes Volum nimmt,[26]) nach Verlauf einer genügend langen Zeit zu deutlichen Mikrokristallen auswachsen müssen, wenn U = 7,5.

Diese Folgerung wird durch den Versuch durchaus bestätigt: im Wasser äußerst schwerlösliche Körper, wie z. B. die Hydroxyde von Silizium, Aluminium, viele Sulfide, Metalle u. a., gelingt es nicht bei praktisch momentan verlaufenden Reaktionen ihrer Herstellung in deutlichen Mikrokristallen zu erhalten; nimmt man aber sehr verdünnte Lösungen und vermischt sie langsam mit einander, so wird

[26]) Aus der Theorie geht hervor, daß bei konstantem U die Zahl der Kondensationspunkte mit abnehmendem L kleiner wird. Aus der Formel $L \cdot n_1 = L_1 \cdot n$ sehen wir, daß bei äußerst kleinem L_2 die Zahl der Zentren in 100 ccm kleiner als 1 sein wird. Das weist darauf hin, daß wenn wir (bei L_1) z. B. bei U = 7,5 ebensolche Mikrokristalle wie bei Ba SO_4 in Wasser zu erhalten wünschen, wir nicht 100 ccm der Lösung bei einer Löslichkeit L_1 zu nehmen haben, sondern mehr und zwar so viel, daß in dem betreffenden Volum einige Kristallisationspunkte entstehen könnten.

die Kristallisation bei kleinem U verlaufen und gemäß unserer Theorie, wenn auch nach längerer Zeit, deutliche Mikrokristalle, bei sehr kleinem U Makrokristalle ergeben.

H. Becquerel, Mace, E. Frémy, F. Drewermann, C. Doelter, de Schulten und viele andere schlugen diesen selben Weg ein, um künstliche Minerale von schwerlöslichen Körpern zu erhalten und ihre Versuche wurden, wenn auch in einigen Fällen erst nach Jahren, durch glänzende Erfolge gekrönt. Diese Tatsachen bestätigen nicht nur unsere Theorie, sondern beweisen auch, daß die *ultramikroskopischen Teilchen im suspensoiden Kristallisationsstadium bei kleinem U vektorial wachsen, d. h. daß sie Kristallkeime sind.*

Es muß bemerkt werden, daß es, trotz der Verständlichkeit des eben angeführten Beweises, bis jetzt noch viele Physiker und Chemiker gibt, welche behaupten, daß die ultramikroskopischen Teilchen feste amorphe Körper von hoher Dispersität sind und nicht Kristallkeime. Eine derartige Auffassung ist der innersten Überzeugung des Verfassers nach ein großer Irrtum und basiert auf einer unklaren Vorstellung vom Mechanismus der suspensoiden Kondensation.

C. Die Methode zum Erhalten von feindispersen Systemen bei großen U-Werten.

a. Vermittelst praktisch momentan verlaufender Reaktionen:

Diesen Fall wollen wir am Ba SO_4-Beispiele untersuchen und darauf auf die anderen Körper verallgemeinern. Um Ba SO_4 zu erhalten, mischen wir gleiche Volumina der reagierenden Lösungen Mn $SO_4 . 4\, H_2O$ und Ba $(CNS)_2 . 3\, H_2O$, wobei die Konzentration der Lösungen progressiv zunimmt und zwar bei kleinen Konzentrationen zu je 1 Liter, bei mittleren zu 100 ccm und bei großen zu 10 ccm. Genau genommen müßten wir den Versuch so führen, daß das Volum der reagierenden Lösung $\times$ Konzentration $=$ konst. ist. Nur unter dieser Bedingung können wir überzeugt sein, daß bei kleinen Konzentrationen kleine Kristalle entstehen, nicht weil im Reaktionsgemisch die gelöste Substanz fehlt, sondern infolge des Kristallisationsprozesses selbst. Praktisch jedoch kann man bei Körpern, deren Löslichkeit der von Ba SO_4 nahe kommt, sich auf das obige annähernde Einhalten der Beständigkeit des Produkts Konzentration $\times$ Volum beschränken. Die Resultate des Zusammengießens der reagierenden Lösungen wollen wir der Bequemlichkeit halber in folgender Tabelle veranschaulichen, die wir später durch nähere Erklärung der interessantesten Erscheinungen ergänzen werden.

Der Einfluß der Konzentration der reagierenden Lösungen resp. der anfänglichen Übersättigung auf das Aussehen und die Struktur der dispersen Systeme mit einer aus $Ba\,SO_4$ bestehenden dispersen Phase.[27]).

Tabelle I.

Konzentration der reagierenden Lösungen.	Anfängliche Übersättigung $U = \frac{P}{L}$ (P — die $Ba\,SO_4$ — Menge in g, die sich aus 100 ccm der Mischung ausscheiden muß).	Bemerkungen.
I. von ca. $\frac{1}{20000}$ normal bis ca. $\frac{1}{7000}$ normal	von U = ca. O bis $U = ca. \frac{0,0006}{0,0002} = ca. 3$	Es erscheint kein Niederschlag im Laufe eines Jahres; theoretisch muß man die Entstehung holoedrischer Mikrokristalle (bei großem Volum der reagierenden Lösungen — Makrokristalle) einige Jahre nach d. Zusammengießen d. Lösung. erwarten.
II. von ca. $\frac{1}{7000}$ normal bis ca. $\frac{1}{600}$ normal	von U = ca. 3 bis $U = ca. \frac{0,0096}{0,0002} = ca. 48$	Der Niederschlag besteht aus holoedrischen Mikrokristallen; er entsteht nicht sofort. Bei U = ca. 8 kann man das suspensoide Kristallisationsstadium verfolgen; bei U = ca. 25 dauert dasselbe nur einige Augenblicke. Die Kristallisation dauert einige Stunden bis zu einigen Monaten (bei $\frac{1}{7000}$ wahrscheinlich länger als ein Jahr).
III. von ca. $\frac{1}{600}$ normal bis ca. 0,75 normal	von U = ca. 48 bis $U = ca. \frac{4,3800}{0,0002} = ca. 21900$	Der Niederschlag erscheint bei $\frac{1}{600}$ nach einigen Sekunden, hierauf momentan; er besteht aus Kristallskeletten und Nadeln. Bei 0,75 sind die Nadeln so klein, daß sie durchs Mikroskop kaum unterschieden werden können.
IV. von ca. 0,75 normal bis ca. 3 normal	von U = ca. 21900 bis $U = ca. \frac{17,5100}{0,0002} = ca. 87550$	Es entstehen momentan sogenannte „amorphe" Niederschläge.
V. von ca. 3 normal bis ca. 7 normal	von U = ca. 87550 bis $U = ca. \frac{40,8600}{0,0002} = ca. 204300$	Grobzellige klare Gallerten.

[27]) Die Berechnung ist nur annähernd; die Löslichkeit von $Ba\,SO_4$ ist der Bequemlichkeit wegen = 0,0002 g in 100 ccm der Reaktionsmischung angenommen.

In Betreff des Gebiets I können wir hinzufügen, daß die nach der Theorie zu erwartende Bildung großer Kristalle durch Versuche durchaus bestätigt wird. Selbstverständlich ist es in unseren Laboratorien, wo wir sowohl durch die Beobachtungsdauer als auch durch die Dimensionen der Gefäße beschränkt sind, sehr schwer, wenn nicht sogar ganz unmöglich, auf diesem Wege Ba SO_4-Kristalle von einigen Zentimetern zu erhalten; aber die jeder Beschränkung bare Natur kann im Laufe von Jahrhunderten ganze Seen und Flüsse äußerst verdünnter reagierender Lösungen zusammenfließen lassen und Kristalle ausbilden, die in unseren Laboratorien undenkbar sind. So finden wir in der „chemischen Mineralogie" von Prof. Dr. Reinhard Brauns Beispiele der Ba SO_4-Bildung in der Natur auf geschilderte Weise, d. h. durch das Zusammengießen von verschiedenen reagierenden Lösungen; z. B. enthält eine Salzquelle im Bergwerk „Güte des Herrn" in Lautenthal im Harz im Liter 0,314 g Baryumchlorid und 0,854 g Strontiumchlorid; das Grubenwasser — 0,738 g Magnesiumsulfat und 0,029 g Zinksulfat. Durch einfache Rechnung können wir uns sofort überzeugen, daß bei dieser Konzentration man nur Mikrokristalle erwarten kann und in der Tat besteht der Niederschlag infolge der gegenseitigen Einwirkung aus mikroskopischen Ba SO_4-Kriställchen.

Ein anderes Beispiel entspricht dem I. Gebiet unserer Tabelle: in dem Quellenbodensatz der Teplitzer Thermen befinden sich große Ba SO_4-Kristalle (**bis 5 cm**), die auf geschilderte Weise entstanden sind; der Gehalt der Thermen an Ba SO_4 ist so gering, daß dasselbe analytisch nicht nachgewiesen werden kann und entsprechend der geringen Konzentration der reagierenden Lösungen haben sich im Laufe einer sehr langen Zeit große Kristalle ausgebildet.

Vom Gebiet II unserer Tabelle ist schon früher viel die Rede gewesen, deshalb wollen wir gleich zum Gebiet III übergehen, in welchem der Niederschlag aus Wachstums-Figuren einer Struktur besteht, welche um so mehr durchbrochen ist, je größer U, mit anderen Worten, mit zunehmendem U wächst auch die mit der Masseneinheit verbundene Oberfläche. Die Größe der Wachstumsfiguren — die Länge und Breite — übertrifft häufig die holoedrischen Kristalle des Gebiets II, aber keinem Zweifel kann es unterliegen, daß die mit der Masseneinheit verbundene Oberfläche der Wachstumsfiguren größer ist, als die der holoedrischen Kristalle. Hier kommt der Vorzug der Proposition von Wo. Ostwald — als Dispersitätsgrad nicht die Korngröße, sondern das Verhältnis der Oberfläche zur Masse zu bezeichnen —

deutlich zum Vorschein. Es kann in der Tat bei gleichen Massen ein Korn eine ebene (z. B. ein holoedrischer Kristall), ein anderes eine äußerst ungleichmäßige Oberfläche (z. B. Wachstumsfiguren in der Art der durchbrochenen Sterne) haben.

Eine besonders interessante Erscheinung beobachtet man nahe der 2. normalen Konzentration (Gebiet IV der Tabelle): beim vorsichtigen tropfweisen Zusammengießen der reagierenden Lösungen bemerken wir, daß die einfallenden Tropfen auf einige Augenblicke sich mit einem wasserklaren elastischen Häutchen überziehen, welches sich sofort trübt und in einen feinflockigen voluminösen Niederschlag zerfällt. Diese Erscheinung nimmt man auch bei allen hohen Konzentrationen wahr, wobei die Dauer der vollen Durchsichtigkeit des Häutchens zunimmt, es wird konsistenter und die Zellen (die mit einem Häutchen bedeckten Tropfen der reagierenden Lösungen) halten sich längere Zeit ohne zu zerfallen. Die eben geschilderten Systeme sind vom Verfasser als „grobzellige Gallerten" bezeichnet worden.

Interessant ist es den Zeitpunkt des Eintritts einer Trübung in den reagierenden Mischungen der Gebiete II und III mit dem Zeitpunkt des Trübwerdens des Zellhäutchens bei den Gallerten der Gebiete IV und V zu vergleichen. Die Gegenüberstellung finden wir in folgender Tabelle. (Tabelle II.)

Aus dieser Tabelle ersehen wir, daß in den Lösungen bei zunehmendem U die Trübung schneller eintritt, in den Gallerten aber umgekehrt. Die ultramikroskopischen Beobachtungen zeigen, daß die Zellhäutchen, solange sie klar sind, ebenso homogen sind wie die Lösungen vor dem Eintritt der Opaleszenz, ferner, daß in gleichem Zeitraum nach dem Opaleszenzbeginn in jenen Häutchen mehr ultramikroskopische Teilchen entstehen, für welche U kleiner ist, und diese Teilchen in jenen Häutchen größer sind, welche bei kleinerem U sich gebildet haben.

Wenn wir jetzt *voreilig* einen Schluß über die molekulare Homogenität sowohl der Lösungen bis zur Trübung, als auch de Zellhäutchen der Gallerten bis zu deren Trübwerden ziehen, so gelangen wir zu denselben Resultaten in Betreff der Abhängigkeit der Zahl der Kristallisationszentren und ihrer Wachstumsgeschwindigkeit wie O. Lehmann[28]) und besonders G. Tammann[29]). Die Abhängigkeit finden wir graphisch

[28]) O. Lehmann, Molekularphysik. Bd. 1; (Leipzig 1888) 695 u. flg.
[29]) G. Tammann, Kristallisieren und Schmelzen. (Leipzig 1903) 131—162.

Die Trübung erscheint langsamer. ←

Die Werte für U nehmen zu. →

Tabelle II.

Lösungen		Gallerten	
Konzentration der reagierenden Lösungen und Werte für U.	Der Zeitpunkt des Eintritts einer Trübung, gerechnet vom Moment des Zusammenmischens der Lösungen.	Der Zeitpunkt des Trübwerdens des Zellhäutchens, gerechnet vom Moment des Zusammenmischens der Lösungen.[30])	Konzentration der reagierenden Lösungen und Werte für U.
ca. $\frac{1}{2000}$ normal U = ca. 14	2—3 Stunden	1—3 Stunden	ca. 7 normal U = ca. 204 300
ca. $\frac{1}{1000}$ normal U = ca. 28	3—5 Minuten	einige Minuten	ca. 3 normal U = ca. 87 550
ca. $\frac{1}{500}$ normal U = ca. 56	einige Sekunden	einige Sekunden	ca. 2 normal U = ca. 58 350

Die Werte für U nehmen zu. →

Die Trübung erscheint schneller. →

[30]) Die Lösungen müssen sehr vorsichtig zusammengegossen werden.

in den beiliegenden Figuren ausgedrückt. (Fig. 4 u. 5.) Es ist aber leicht zu verstehen, daß die Vorstellung von G. Tammann über den

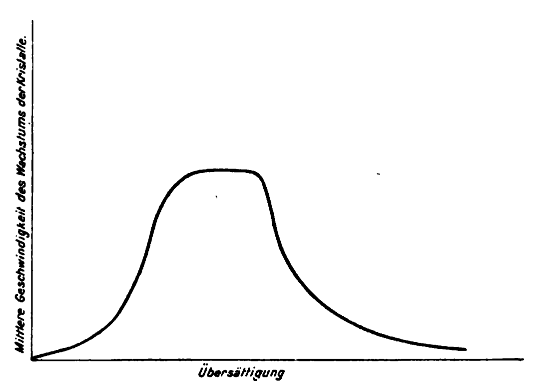


Fig. 4.

Kristallisationsmechanismus noch ergänzt und vertieft werden muß. Schon das Aussehen der Kurven (Fig. 4 und 5) deutet darauf hin,

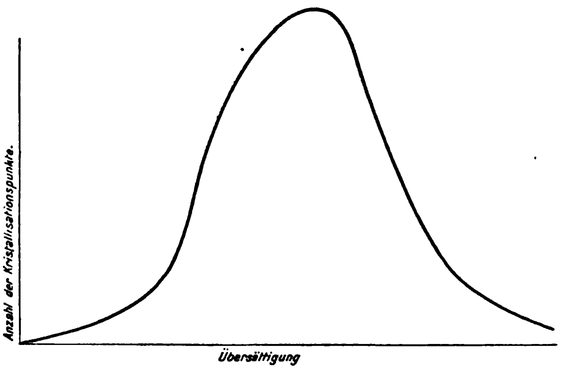


Fig. 5.

daß sie zwei zusammenfallende Prozesse ausdrücken, wobei in den Krümmungen der Kurven beide Prozesse mit fast gleicher Intensität vor sich gehen; in den linken Ästen der Kurven waltet der erste, in den rechten — der zweite Prozeß vor.

Wir wollen einige Beispiele anführen: als eins der besten kann man die Löslichkeitserhöhung irgend eines Körpers dank der Entstehung einer komplexen Verbindung bezeichnen. Es ist bekannt, daß der Zusatz gleichwertiger Ionen die Löslichkeit des Niederschlages vermindert; die Entstehung einer komplexen Verbindung dagegen dieselbe erhöht. Hier haben wir zwei zusammenfallende Prozesse; die Kurve wird augenscheinlich aus zwei Ästen mit einer deutlichen Krümmung — Minimum der Löslichkeit — bestehen. Der Anschau-

lichkeit wegen führen wir eine Tabelle aus einer Abhandlung von Endes über den Konzentrationseinfluß von HCl auf die Löslichkeit von $PbCl_2$ an.

HCl-Konzentration (in Molen pro Liter)	$PbCl_2$-Löslichkeit bei 25,2°. (in Millimolen pro Liter).
—	38,80
0,0091	35,80
0,0226	31,46
0,0452	25,46
0,1850	10,25
0,5142	5,37
1,026	**4,41**
2,564	6,25
5,0	19,38
7,5	65,86
10,0	141,3

Ähnliche Erscheinungen müssen auch im System $BaSO_4 + H_2SO_4 + $ Wasser sich zeigen, weil die $BaSO_4$-Löslichkeit in starker Schwefelsäure infolge der Bildung saurer Salze zunimmt. Sehr häufig können ähnliche komplexe Verbindungen nicht vollständig ausgeschieden werden, zuweilen scheiden sie sich nur bei niedriger Temperatur aus. Operiert man bei verhältnismäßig hoher Temperatur, so scheidet sich bei der Kristallisation die ganze Zeit hindurch ein und derselbe Körper aus, der Charakter des Kristallisationsprozesses unterscheidet sich aber dennoch in gewisser Hinsicht vom gewöhnlichen. Verwirklichen wir die AgCl-Bildung durch die Reaktion $AgNO_3 + RCl$ ähnlich wie bei $BaSO_4$ bei progressiver Konzentrationszunahme und Siedetemperatur der Lösungen, so erhalten wir holoedrische Kristalle sowohl bei geringen als auch bei sehr großen Konzentrationen der reagierenden Lösungen und zwar infolge der erhöhten AgCl-Löslichkeit in überschüssigem $AgNO_3$. Auf diese Weise erhielt Debray deutliche. AgCl-Kristalle, indem er den „amorphen“ AgCl-Niederschlag mit einer konzentrierten $AgNO_3$-Lösung erwärmte. Vor kurzem gelang es dem Verfasser auf ähnliche Weise $BaSO_4$-Kristalle bis 2 cm Länge, 0,5 cm Breite und 0,3 cm Dicke herzustellen, indem er im Laufe einer Woche eine $BaSO_4$-Lösung in konzentrierter H_2SO_4 nahe der Siedetemperatur der Lösung eindampfte.[31])

---

[31]) Die am schönsten ausgebildeten Kristalle (bis 2 mm) habe ich E. S. von Fedorow zur kristallographischen Untersuchung übergeben und vom letzteren wurde die volle Übereinstimmung der Form mit den in der Natur gefundenen bestätigt.

Wenn man den Kristallisationsprozeß irgend eines Körpers (z. B. Ag Cl) bei einer infolge der Bildung einer instabilen komplexen Verbindung erhöhten Löslichkeit graphisch darstellt, so erhält man wiederum Kurven mit einer Krümmung; der linke Ast entspricht der Löslichkeitserniedrigung, der rechte — der Löslichkeitserhöhung.

Als drittes Beispiel endlich kann man den Prozeß des Festwerdens von zu Polymorphismus geneigten Flüssigkeiten und den Prozeß der Kristallisation aus Lösungen von Körpern anführen, welche eine Reihe von Hydraten ergeben (z. B. Mn $(CNS)_2 +$ Wasser). In diesen Fällen kann man bei der Abkühlung leicht die Schmelztemperatur einer schwerschmelzbaren Modifikation oder die Sättigungskonzentration eines weniger löslichen Hydrats weit überschreiten, ohne daß irgend welche sichtbaren Kristalle sich ausscheiden. Hier fallen zwei Prozesse zusammen: der Prozeß der reinen Kristallisation und der Prozeß der Umwandlung der Modifikationen und Hydrate. G. Tammann hat gerade den Kristallisationsprozeß von zu Polymorphismus geneigten Flüssigkeiten untersucht und deshalb ist die Form der angeführten Kurven erklärlich.

Aus allem, was wir vom Kristallisationsprozeß, welcher durch keine Nebenerscheinungen kompliziert wird, wissen, ersieht man, daß die Zellhäutchen aus einer sehr großen Zahl ultramikroskopischer Kriställchen zusammengesetzt sind und daß jeder Kristallisationsprozeß aus zwei zusammenfallenden Prozessen besteht, nämlich aus der:

1. molekularen Kristallisation und
2. Aggregations-Kristallisation.

Sobald bei Ba SO_4 die klaren Zellen sich bilden, entstehen momentan mit außerordentlicher Geschwindigkeit in unzähligen Punkten der an der Oberfläche der Tropfen sich berührenden reagierenden Lösungen kleinste nicht einmal ultramikroskopisch wahrnehmbare Kriställchen, wobei um dieselben etwas Ba SO_4-Substanz in noch größerer Dispersität bleibt; je größer U, desto weniger ist von diesem hochdispersen Ba SO_4, von dessen Menge das schnelle Trübwerden der Zellwände abhängt, denn auf Kosten dieser Menge wachsen die ultramikroskopisch unsichtbaren Kriställchen. Von dem Moment an, wo die Zahl der unsichtbaren Kriställchen vielmal größer wird, als das fast molekular zerteilte Ba SO_4, fängt der Aggregations-Kristallisationsprozeß an. Um sich den letzteren klarer vorstellen zu können und um eine Verbindung zwischen den suspensoiden Lösungen und den Lösungen hochmole-

kularer Körper (Solutoiden) herzustellen, können wir annehmen, daß die Zellwandungen übersättigte Lösungen nicht des molekularen Ba SO_4, sondern einer neuen polymeren Verbindung, deren Molekülzusammensetzung (Ba SO_4) m (worin m sehr groß) ist, darstellen. Bei solchen Vorstellungen müssen wir erwarten, daß die Form der Kristalle bei der Aggregations-Kristallisation identisch sein muß mit der Form der Kristalle, welche man bei Kristallisation der Solutoide erhält, was auch durch Versuche durchaus bestätigt wird: die den Solutoiden (Stärke, Eiweiß u. a.) eigene Kristallform, nämlich die der verschiedenartigen Sphärolithe, finden wir ebenfalls bei der Aggregations-Kristallisation eines beliebigen Körpers.

Für die Lehre von den dispersen Systemen ist es nützlicher, auf die Zellwandungen als auf die hochkonzentrierte suspensoide Ba SO_4-Lösung mit großem Dispersitätsgrade zu achten; wir gelangen dabei erstens sofort zu einer allgemeinen Methode zur Herstellung von weniger konzentrierten, stabileren suspensoiden Lösungen eines beliebigen Körpers und zweitens übertragen wir die Eigenschaft der Teilchen der Zellwandungen in Sphärolithe und ihnen ähnliche Kristallbildungen zu aggregieren auf die Teilchen beliebiger suspensoider Lösungen. Selbstverständlich wird diese Auffassung nur dann einen Wert besitzen, sobald dieselbe durch Versuche bestätigt wird. Die relativ dauerhaften Zellwandungen von Ba SO_4 erhält man bei höheren als 87 550 Werten U, dabei muß P mehr als 17,51 g in 100 ccm der Reaktionsmischung betragen. Die dispersen Teilchen werden sich bei einem derartig großen P sehr nahe an einander befinden und die einfallenden Tropfen mit einem elastischen Häutchen umgeben. Das Resultat der Kristallisation im Sinne des Dispersitätsgrades hängt, gemäß unserer Kristallisationstheorie, vom Wert U ab, wir können also dieselbe Dispersität wie auch bei den Teilchen der Zellwandungen erhalten, aber dabei die Bildung der Zellen vermeiden. Zu diesem Zweck braucht man nur gleichzeitig P und L in gleichem Verhältnis zu verringern. Bei unbedeutender Verkleinerung dieser Größen erhalten wir nichtzellige (Netz-)Gallerten oder überhaupt hochdisperse Niederschläge; bei sehr bedeutender Verkleinerung von P und L erhält man schwachkonzentrierte, stabile suspensoide Lösungen. Der Versuch bestätigt vollkommen unsere Folgerungen und die Zweckmäßigkeit unserer Auffassung von den Zellwandungen als konzentrierten suspensoiden Lösungen. Nur nachdem wir uns mit diesen Versuchen bekannt gemacht, wird uns die Bedeutung des Mechanismus der Kristallisation klar. Zuerst wollen wir das System Wasser + Al $(OH)_3$, dann das System

(Äthylalkohol + Wasser) + $Ba\,SO_4$ untersuchen. $Al\,(OH)_3$ ist ein von den so wenig löslichen Körpern, daß wir nicht imstande sind, die Löslichkeit zu bestimmen. Die Löslichkeit von Ag J, welches zu den Substanzen gehört, deren Löslichkeit noch bestimmt werden kann, ist bei 13° C ca. 10^{-7} g in 100 ccm Wasser gleich. Nehmen wir vorläufig an, daß die Löslichkeit des Aluminiumhydroxyds nur 10mal geringer ist als die Löslichkeit von Ag J, d. h. gleich ist 10^{-8} g in 100 ccm Wasser; da die $Ba\,SO_4$-Löslichkeit ca. 2.10^{-4} beträgt, so ist das Aluminiumhydroxyd 2.10^4mal weniger löslich als Baryumsulfat. Grobzellige Gallerten von $Ba\,SO_4$ beginnen bei P = 17,5 g zu entstehen, folglich muß man gemäß unserer Theorie die Bildung von ebenso hochdispersen Systemen für $Al\,(OH)_3$ bei $P = \frac{17{,}5}{2.10^{-4}} =$ ca. 0,0009 erwarten, was durch den Versuch vollkommen bestätigt wird: führt man die Reaktion

$$Al\,Cl_3 + 3\,NH_4\,(OH) = Al\,(OH)_3 + 3\,NH_4\,Cl$$

bei Zimmertemperatur, indem man mit einer Konzentration von 0,0005 g $Al\,(OH)_3$ in 100 ccm beginnt und bis 10 g $Al\,(OH)_3$ in 100 ccm geht, so erhält man ausschließlich hochdisperse „amorphe" Systeme. Bei einem Gehalt von 0,0005—0,01 % $Al\,(OH)_3$ im Reaktionsgemisch entstehen, wie es auch nach unserer Theorie sein muß, suspensoide Lösungen und feine Suspensionen, weil die sich ausscheidende Substanz nicht dazu ausreicht, um die einfallenden Tropfen der reagierenden Lösungen mit einem Häutchen zu umschließen und Zellen zu liefern.

Überhaupt entstehen, sobald die Menge des Niederschlages nicht zur Häutchenbildung um die Tropfen genügt, P aber einigen Grammzehnteln gleicht, nicht eine zellige, sondern eine „netzartige", genauer gesagt feinkörnige $Al\,(OH)_3$-Gallerte oder ein gallertartiger Niederschlag, der im Dispersitätsgrade sich von grobzelliger $Ba\,SO_4$-Gallerte fast nicht unterscheidet: der Unterschied zwischen einer „körnigen" und grobzelligen Gallerte besteht nur darin, daß bei der Bildung der ersteren der Niederschlag nicht genügte, um die Tropfen mit einem Häutchen zu umschließen, weil dank der geringen Löslichkeit U einen großen Wert bei kleinem P erlangt.[32])

---

[32]) Vergl. Wo. Ostwald: Grundriß der Kolloidchemie (Dresden 1909). 320—324.

Bei Al $(OH)_3$ erhalten wir bei genügend großem P ebenfalls grobzellige Gallerte; so entsteht z. B. bei P = 10 g eine grobzellige Gallerte, wobei die Zellwandungen derselben bedeutend spröder sind als bei Ba SO_4. Das ist auch leicht verständlich, weil U in diesem Fall ca. 1 000 000 000 gleich ist, was man aber bei Ba SO_4 in Wasser im Hinblick auf die beschränkte Löslichkeit der Reaktionskomponenten Mn SO_4 und Ba $(CNS)_2$ nicht erreichen kann. Aus dem Angeführten ersehen wir, daß auch das Gebiet III (cf. Tabelle I) für Al $(OH)_3$ bei Zimmertemperatur hinter den Grenzen unserer gewöhnlichen Verdünnungen liegt; arbeitet man aber bei 100° C, so kann man bei P = ca. 0,0005 g noch etwas vom Gebiet III antreffen.

Gießt man bei P = 0,0005 g siedende reagierende Lösungen zusammen und konzentriert dieselben durch Eindampfen bis zur Entstehung einer Opaleszenz, so erhalten wir nach dem Abkühlen nach einigen Tagen einen aus kleinsten Kristallnadeln bestehenden Niederschlag; aus dieser Tatsache können wir schließen, daß unsere Annahme von der Al $(OH)_3$-Löslichkeitsgröße nicht sehr von der Wirklichkeit abweicht. Bariumsulfat kann man leicht in Kristallisationsbedingungen bringen, welche analog denen des Al $(OH)_3$ sind, indem man übereinstimmend mit unserer Theorie nur die Ba SO_4-Löslichkeit bis zu der des Al $(OH)_3$ zu verringern braucht. Wenn man aber umgekehrt die Al $(OH)_3$-Löslichkeit fast bis zu der des Ba SO_4 erhöht, so erhält man leicht Mikrokristalle von Al $(OH)_3$. Die Al $(OH)_3$-Löslichkeit in Wasser wird durch größere Ammoniakmengen erhöht und unter diesen Umständen ist es in der Tat leicht (de Schulten, P. P. von Weimarn) größere Mikrokristalle des Aluminiumhydroxyds zu erhalten.

Die Ba SO_4-Löslichkeit in Wasser wird stark durch Alkohol herabgesetzt und führt man die Reaktion zum Erhalten von Ba SO_4 in wäßrigen alkoholischen Lösungen, so erhält man bei fast gleichem P wie bei Al $(OH)_3$ sehr stabile hochdisperse suspensoide Lösungen (P. P. von Weimarn). Die Bildung suspensoider Ba SO_4-Lösungen in einer Mischung von Alkohol mit Wasser und Al $(OH)_3$ in Wasser findet bei sehr großen Werten U statt, bei welchen merklich lösliche Körper grobzellige Gallerten ergeben; die Zellwandungen stellen in den ersten Momenten des Bestehens, wie wir schon erwähnt haben, ebenfalls suspensoide aber sehr konzentrierte Lösungen dar.

Aus allem Angeführten geht hervor, daß für einen jeden Körper, so löslich oder wenig löslich er auch sein mag, ein suspensoides Kristalli-

sationsstadium existiert, aber nicht unter allen Kristallisationsbedingungen wird dieses Stadium in genügendem Grade von unseren Sinnesorganen wahrgenommen:

α) bei leichtlöslichen Körpern wird das suspensoide Stadium nur bei sehr großem U festgestellt, wobei eine sehr konzentrierte suspensoide Lösung — die Gallerte — sich bildet, bei kleinem U entzieht sich das suspensoide Stadium der Wahrnehmung. Beispiel: Tauchen wir ein Probiergläschen mit einer bei Zimmertemperatur gesättigten wäßrigen Mn SO_4-Lösung in flüssiger Luft, so erhalten wir eine durchaus klare feste Gallerte oder Glas.

β) bei Körpern von sehr geringer aber doch noch meßbarer Löslichkeit (um 10^{-4} g in 100 ccm herum) *wird das suspensoide Stadium sowohl bei kleinem als auch bei großem U festgestellt; im ersten Fall erhält man eine suspensoide Lösung von geringer Konzentration, im zweiten von hoher Konzentration resp. eine grobzellige Gallerte.* Beispiel: Die Entstehung von Ba SO_4 durch Reaktion in wäßrigen Lösungen.

γ) bei Körpern von praktisch verschwindend kleiner Löslichkeit entzieht sich das suspensoide Stadium bei sehr kleinem U der Wahrnehmung; suspensoide Lösungen von geringen Konzentrationen erhält man bei sehr großem U, wobei die letzteren sich von denen unter β angeführten durch die größere Zahl von dispersen Teilchen in der Volumeinheit und durch die sehr kleine Menge der Substanz in molekularer Zerteilung unterscheiden; suspensoide Lösungen von hohen Konzentrationen, d. h. grob zellige Gallerten erhält man bei **äußerst** *großem U.* Beispiel: Die Entstehung von Al $(OH)_3$ durch Reaktion in wäßrigen Lösungen bei Zimmertemperatur.

δ) bei genügend kleinem U, genügendem Volum der Lösung und genügender Zeitdauer des Kristallisationsprozesses wird ein jeglicher Körper, so gering die Löslichkeit auch sein mag, in deutlichen Kristallen erhalten. Beispiel: Entstehung von Kristallen schwerlöslicher Körper in der Natur und die Laboratoriumssynthese von Mineralen.

η) ein jedes hochdisperses System, das durch die Kristallisationsmethode erhalten wird, strebt danach, im Laufe der Zeit seine Dispersität zu verringern, weil die kleinsten Teilchen löslicher sind als die größeren. Beispiel: Vergrößerung der Teilchen von wäßrigen suspensoiden Lösungen von Ba SO_4, welches bei kleinem U erhalten wurde.

Zum Schluß dieses Abschnittes wollen wir noch alles über den Kristallisationsprozeß Gesagte kurz zusammenfassen: Gewöhnlich

studiert man bei der Analyse des Kristallisationsprozesses den Einfluß der absoluten Übersättigung P auf die Zahl der Kristallisationszentren und auf die Wachstumsgeschwindigkeit dieser Zentren; wir sahen aber, daß man zum Vergleich der Kristallisationsprozesse verschiedener Körper bei verschiedenen Löslichkeiten den Einfluß der Geschwindigkeiten $W = K\frac{P}{L}$ und $V = \frac{D}{\delta} . O (C-l)$ auf den Charakter des Kristallisationsprozesses studieren muß. Das Studium dieses Einflusses hat uns gezeigt, daß bei großem W mit voller Deutlichkeit der Aggregationsprozeß auftritt, der in sehr langsamer Vereinigung von unzähligen praktisch momentan entstehenden feinsten Kriställchen zu größeren Kristallbildungen besteht. Sobald W bei kleinem P sehr groß ist, so sind diese Kriställchen weit von einander entfernt und bilden eine disperse Phase von stabilen suspensoiden Lösungen; unter diesen Bedingungen verläuft der Aggregations-Kristallisationsprozeß mit kaum wahrnehmbarer Geschwindigkeit.

Obgleich der Verfasser der vorliegenden Schrift es nicht für notwendig hält, bei der alten Methode der Analyse des Kristallisationsprozesses mit Hilfe der Kristallisationszentren zu verharren, so wird doch, weil der Leser an eine derartige Methode schon gewöhnt ist, eine ähnliche Analyse ausgeführt werden; damit das letztere möglich wäre, muß man zuerst den Aggregationsprozeß außer acht lassen, d. h. zeitweise annehmen, daß die Kristallisationszentren sich nicht vereinigen und Kurven aufzeichnen, welche die Abhängigkeit der Zahl der Zentren und der Wachstumsgeschwindigkeit von W ausdrücken; dann muß man getrennt den molekularen und den Aggregationsprozeß so betrachten, als ob der erste Prozeß einen Körper mit normalem Molekulargewicht, der zweite dagegen einen anderen Körper von derselben Zusammensetzung, aber von einem sehr großen Molekulargewicht betrifft, und in Betracht ziehen, daß diese beiden Prozesse zusammenfallen. Bei dieser letzten Art und Weise der Analyse der Kristallisation wollen wir als Zentren beim vorherrschenden Aggregationsprozeß nur die im mikroskopisch homogenen Mittel langsam entstehenden Kristallbildungen (Sphärolithe u. a.) ansehen, deren Wachstumsgeschwindigkeit abhängig vom mittleren Diffusionskoeffizienten der dispersen kristallinischen Teilchen sein wird und welche durch die Vereinigung der letzteren sich bilden; der Diffusionskoeffizient ist natürlich bedeutend kleiner als der Diffusionskoeffizient derselben Substanz in molekularer Zerteilung.

Schlägt man den ersten Weg ein, welcher der normalere ist, denn es wäre doch absurd, die ultramikroskopischen Kriställchen nicht für Kristalle zu halten, so erhält man nach oben aufsteigende Kurven bei zunehmendem W (man darf nicht vergessen, daß bei großem W die feinsten Kriställchen sich langsam zu größeren vereinigen); beim zweiten erhalten wir Kurven, welche in ihrem Aussehen mit den Kurven von G. Tammann durchaus übereinstimmen. Alle vier Kurven zusammengenommen veranschaulichen genügend den Kristallisationsprozeß (Fig. 6, Fig. 7). Um disperse Systeme zu erhalten ist es wichtig,

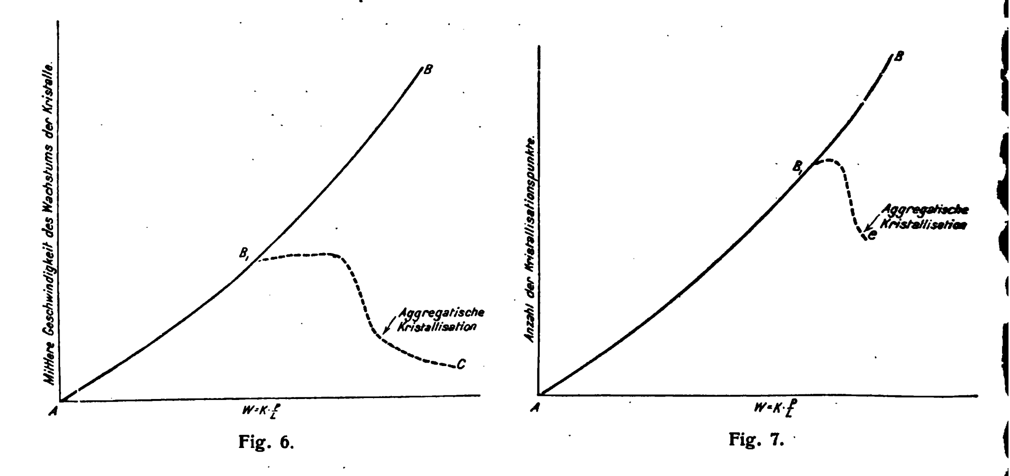


Fig. 6. Fig. 7.

das instabile Stadium der Kristallisation B_1 B lange zu halten und nicht zuzulassen, daß es schnell auf B_1 C übergeht.

Als Ergänzung zu allem über die Bildung disperser Systeme durch Kristallisation Gesagten wollen wir etwas bei der Entstehung der „osmotischen Strukturen" und bei den unmittelbaren Methoden der Beweisführung der Kristallinität hochdisperser Systeme verweilen. Die osmotischen Strukturen entstehen in grobzelligen Gallerten bei ungleichem osmotischen Druck der reagierenden Lösungen in den Zellen und außerhalb derselben; sie sind sehr verschiedenartig und bizarr, so wachsen z. B. bei einem größeren osmotischen Druck der Lösung innerhalb der Zellen als der Lösung außerhalb der letzteren, aus diesen wurmartige, bizarr gekrümmte Säcke. Auf dem beigefügten Ultramikrogramm (Fig. 8) ist ein derartiger Sack abgebildet; Fig. 9 stellt ein allgemeines Bild einer grobzelligen Ba SO_4-Gallerte dar, deren Zellen durch Osmose noch nicht deformiert sind.

Tafel I. $BaSO_4$-Gallerte.



Fig. 9.

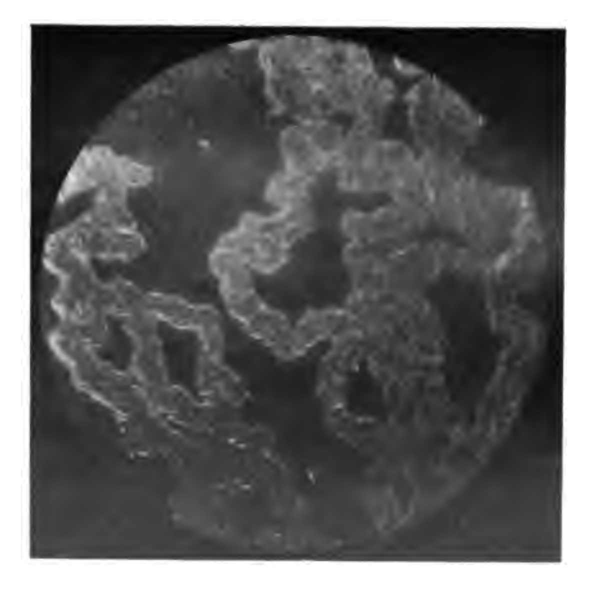


Fig. 8.

Verlag von THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN.

Es muß noch bemerkt werden, daß man den Zellen auf mechanische Weise eine verschiedene Struktur erteilen kann, wenn wir z. B. eine reagierende Lösung (von größerem spez. Gew.) in einem dünnen, ununterbrochenen Strahl in eine andere gießen, so erhalten wir Zellen in Form von spiralartig gedrehten Röhren.

Als eine unmittelbare Methode zum Beweise der Kristallinität hochdisperser Systeme erscheint die Fähigkeit in übersättigten Lösungen zu wachsen und dabei in deutlichen Mikrokristallen sich auszubilden. Ausführlicher wird diese Methode an einer anderen Stelle dieser Schrift behandelt werden.

b. Das Erhalten von dispersen Systemen durch schnelles Ersetzen des einen Dispersionsmittels durch ein anderes.

Diese Art stellt keine selbständige Methode dar, sondern erscheint nur als ein spezieller Fall der eben beschriebenen Methode. In der Tat ist zwischen der Reaktion zur $Ba\,SO_4$-Entstehung in Wasser

$$Mn\,SO_4 + Ba\,(CNS)_2 = Ba\,SO_4 + Mn\,(CNS)_2$$

und dem Prozeß

$$\underset{\text{(sehr verdünnte)}}{\text{wäßrige } Mn\,SO_4\text{-Lösung}} + \underset{\text{(großes Quantum)}}{\text{Alkohol}} = \text{wäßr. alkohol. } Mn\,SO_4 \,.\, x\,H_2O\text{-Susp.}$$

kein besonderer Unterschied. Die $Mn\,SO_4$-Löslichkeit in Wasser wird durch den chemischen Prozeß der Hydratation bedingt. Die sich bildenden Hydrate befinden sich in der Lösung im Zustande der Dissoziation, können jedoch beim Konzentrieren der Lösung in festem Zustande ausgeschieden werden. Beim Eingießen von einigen Kubikzentimetern einer schwachen wäßrigen $Mn\,SO_4$-Lösung in Alkohol erfolgt ein c h e m i s c h e r Prozeß — Dehydratation, was dadurch bewiesen wird, daß im Laufe der Zeit aus der erhaltenen Suspension sich nicht $Mn\,SO_4 \,.\, 4\,H_2\,O$-Kristalle ausscheiden, sondern Mikrokristalle eines geringeren Hydrats. Aber nicht immer gelingt es, in der Lösung das Vorhandensein einer chemischen Verbindung mit dem Lösungsmittel (nach P. W a l d e n heißen diese Verbindungen S o l v a t e) nachzuweisen, welche den gegebenen Körper gut löst. So haben wir z. B. schon gesehen, daß bei der Siedetemperatur von konzentrierter Schwefelsäure, in welcher ca. 10 g $Ba\,SO_4$ gelöst sind, sich wieder $Ba\,SO_4$-Kristalle ausscheiden, aber nicht das saure Salz, dank dem (im Zustande starker Dissoziation) die $Ba\,SO_4$-Löslichkeit

so stark zugenommen hatte. Gießen wir eine schwache Lösung (einige Kubikzentimeter) von $Ba SO_4$ in konzentrierter Schwefelsäure in ein großes Volum eines kalten aus Wasser und Alkohol bestehenden Dispersion mittels, so erhalten wir eine $Ba SO_4$-Suspension. Dieser Prozeß ist augenscheinlich ein chemischer Zersetzungsprozeß.

Ebenso findet beim Erhalten einer suspensoiden Ag J-Lösung, welche man durch Eingießen von einigen Tropfen einer wäßrigen Lösung des Doppelsalzes Ag J . x KJ in ein großes Volum von kaltem Wasser herstellt, ein chemischer Prozeß statt (P. P. von Weimarn 1907). Endlich erhält man beim Eingießen sehr verdünnter siedender wäßriger Gelatine- und Agar-Agarlösungen in große Mengen siedenden Alkohols äußerst stabile suspensoide Lösungen wiederum durch Zersetzung von fürs erste unbekannten chemischen Verbindungen mit dem Lösungsmittel (P. P. von Weimarn 1907).

Mit großer Zuversicht können wir behaupten, daß feste Körper mit nicht sehr niedriger Schmelztemperatur sich nur dank dem Chemismus doch bedeutend lösen können. Bei Körpern mit sehr niedriger Schmelztemperatur und welche dabei den physikalischen Eigenschaften nach dem Lösungsmittel sehr nahe kommen, können wir eine größere Löslichkeit unter dem Einfluß von physikalischen Faktoren erwarten: Schmelzen unter dem Einfluß des Lösungsmittels und mechanische Vermischung der erhaltenen Flüssigkeit mit dem Lösungsmittel. Zieht man aber diese Fälle nicht in Betracht, so kann man behaupten, daß das Ersetzen in der Lösung des einen Dispersionsmittels durch ein anderes von chemischen Prozessen begleitet wird.

Nach diesen Ausführungen wollen wir noch einige Beispiele für die untersuchte Methode anführen (P. P. von Weimarn 1907. P. P. von Weimarn und B. W. Malyschew 1910):

Kolloider Schwefel, Selen und Phosphor. Die Löslichkeit von Schwefel im absoluten Äthylalkohol ist nach Lobry de Bruyn bei $18{,}5^0 = 0{,}05$ in 100 g der Lösung, bei $78{,}4^0$ (Siedetemperatur des Alkohols) jedoch 0,42 g; die Löslichkeit des (weißen) Phosphors im Äthylalkohol beträgt aber nach G. Buchner bei Zimmertemperatur 0,3 g, bei der Siedetemperatur des Alkohols 0,4 g; die Löslichkeit der beiden Körper in Wasser ist praktisch $= 0$; Alkohol kann aber, wie bekannt, mit Wasser in allen Verhältnissen gemischt werden. Was die Löslichkeit des roten kristallinischen Selens im

Schwefelkohlenstoff betrifft, so ist dieselbe nicht genau bekannt: A. Mitscherlich hat die Löslichkeit nur des hochdispersen roten („amorphen") Selens bestimmt und gefunden, daß dieselbe bei 0° 0,0016 g, bei 46,6° 0,1 g beträgt. C. F. Rammelsberg hat nachgewiesen, daß die Löslichkeit des „amorphen" Selens mit der Zeit sich verändert, sie nimmt progressiv ab; bei 20° wird sie also ausgedrückt: $\frac{1}{1375}; \frac{1}{2464}; \frac{1}{3746}$. Diese Tatsache beweist die Richtigkeit der Auffassung vom „amorphen" als feindispersen kristallinischen roten Selen, dessen Dispersität in CS_2 infolge der Umkristallisation sich verringert; mit abnehmendem Dispersitätsgrade nimmt aber auch die Löslichkeit der Substanz ab. Die Löslichkeit des grobkristallinischen roten Selens in CS_2 bei Siedetemperatur des letzteren beträgt ungefähr einige Hundertstel Gramm in 100 ccm des Lösungsmittels.[33]) Um suspensoide Lösungen zu erhalten, werden schwache Lösungen angewandt: man stellt eine bei der Siedetemperatur des CS_2 gesättigte Selenlösung und der Sättigung bei Zimmertemperatur nahe Schwefel- und Phosphorlösungen her; von diesen Lösungen werden 5—25 ccm unter energischem Rühren in 1000 ccm eines kalten Dispersitionsmittels gegossen, welches bei Schwefel und Phosphor (alkoholische Lösungen) aus kaltem Wasser, bei Selen (eine CS_2-Lösung) aus kaltem Äther (weil CS_2 sich nicht mit Wasser vermischt) besteht; die Konzentration der auf diese Weise erhaltenen suspensoiden Lösungen ändert sich in den Grenzen von einigen Zehntausendsteln bis zu einigen Tausendsteln Prozent. Die suspensoiden Selenlösungen sind von prachtvoller rosa Farbe mit einem metallischen Schimmer, die des Schwefels und Phosphors sind farblos mit einer bläulichweißen Opaleszenz; die Stabilität der Lösungen schwankt in den Grenzen von mehreren Tagen bis zu einigen Wochen. Der außerordentlichen Einfachheit wegen ist die angegebene Methode zu Vorlesungsexperimenten zu empfehlen.

c. Die Herstellung disperser Systeme durch schnelle Abkühlung der Lösungen.

Diese Art der „Kristallisationsmethode" zeichnet sich durch besondere Einfachheit aus und dient zugleich als ein un-

[33]) Nach annähernder Bestimmung (P. P. von Weimarn und B. W. Malyschew) beträgt die Löslichkeit 0,02—0,015 g in 100 ccm CS_2 bei der Siedetemperatur des letzteren.

anfechtbarer Beweis dafür, daß man vermittelst des Kristallisationsprozesses in seiner reinsten Form hochdisperse Systeme erhalten kann; das letztere vernichtet aber endgültig die sogenannten „reinchemischen" Theorien der Bildung hochdisperser Systeme.

Wollen wir diese äußerst einfache Methode durch einige Beispiele erläutern (P. P. von Weimarn 1906—1908, P. P. von Weimarn und J. B. Kahan 1910, Wo. Ostwald 1910):

Suspensoider Schwefel, Phosphor und Eis. Gießen wir in Probiergläschen je 5 ccm einer 0,02 %igen alkoholischen Schwefel- und Phosphorlösung und tauchen dieselben in flüssige Luft, so erhalten wir vollständig wasserklare, feste Gläser. Es ist leicht zu beweisen, daß diese Gläser nichts anderes als äußerst hochdisperse, feste, suspensoide Lösungen von Schwefel und Phosphor sind. Zu diesem Zweck erwärmen wir die erhaltenen Gläser, indem wir sie aus der flüssigen Luft herausnehmen, um das Gefrieren von Wasserdämpfen auf den Wandungen des Probiergläschens zu verhindern, in absoluten Alkohol von Zimmertemperatur eintauchen und nachdem der Inhalt des Gläschens zähflüssig geworden, tüchtig durchschütteln, um eine gleichmäßige Erwärmung zu erreichen. Hierbei bemerkt man, wie die vollständig klare, feste Lösung zu opaleszieren beginnt, wobei die Opaleszenz von bläulich-violett in milchweiß übergeht, nachher wieder bläulich-violett wird und allmählich ganz verschwindet; wir erhalten eine flüssige echte Lösung von Schwefel oder Phosphor in Alkohol, der einige Zeit vorher eine flüssige suspensoide Lösung vorangeht.

Der Mechanismus der eben geschilderten Erscheinungen ist von dem vom Verfasser durch die ganze Schrift vertretenen Standpunkt aus leicht verständlich: angenommen, es sind, zwei sehr verdünnte Lösungen von den Konzentrationen Q_1 und Q_2 (wobei $Q_1 > Q_2$) irgend eines Körpers gegeben, das Lösungsmittel besitzt die Eigenschaft, bei schnellem Abkühlen glasartig zu erstarren; sobald nun die Lösung von der Konzentration Q_2 äußerst verdünnt ist, so wird bei schnellem Abkühlen der Lösung bis zu einer Temperatur t (bei welcher die Löslichkeit des zu untersuchenden Körpers praktisch nahe 0 ist) das Dispersionsmittel früher zu einem Glase erstarren als der Kristallisationsprozeß imstande sein wird, die gelösten Moleküle in von uns wahrnehmbare Kristalle zu vereinigen. Man erhält auf solche Weise eine „fast" molekulardisperse suspensoide feste Lösung des betreffenden Körpers. Wir haben den Ausdruck „fast" gebraucht, weil man, sobald die Häufigkeit des Zusammentreffens der Moleküle in der Lösung und ihre große Geschwindigkeit in Betracht gezogen wird, die Bildung „voll-

k o m m e n“ molekulardisperser fester Lösungen nur bei „ä u ß e r s t s t a r k e n“ Verdünnungen der Lösungen erwarten kann.

Dank der Festigkeit des Dispersionsmittels kann der Kristallisationsprozeß die unsichtbaren Kriställchen der festen suspensoiden Lösung nur mit einer sich nicht merklich von 0 unterscheidenden Geschwindigkeit vergrößern, beim Weichwerden des Dispersionsmittels aber infolge von Temperaturerhöhung nimmt die Wachstumsgeschwindigkeit der unsichtbaren Kriställchen zu, was im Auftreten einer feinsten bläulich-violetten Opaleszenz sich äußert. Bei weiterer Erhöhung der Temperatur vergrößern sich die Kristalle dermaßen, daß die Opaleszenz in eine milchigweiße übergeht; bei fernerer Temperaturzunahme fällt infolge verstärkter Löslichkeit der Löslichkeitsprozeß mit dem Kristallisationsprozeß zusammen; dank dem letzteren nimmt die Größe der Kriställchen ab bis zu deren vollständigen Auflösung und es geht die milchigweiße Opaleszenz allmählich in eine bläulich-violette über, um schließlich ganz zu verschwinden.

In den angeführten Fällen haben wir ein schönes Beispiel für die allmähliche Veränderung des Dispersitätsgrades vom fast molekularen bis zum suspensoiden und vom letzteren bis zum wirklich molekularen Zustand. Diese Erscheinungen finden wir beifolgend graphisch dargestellt. (Fig. 10.)

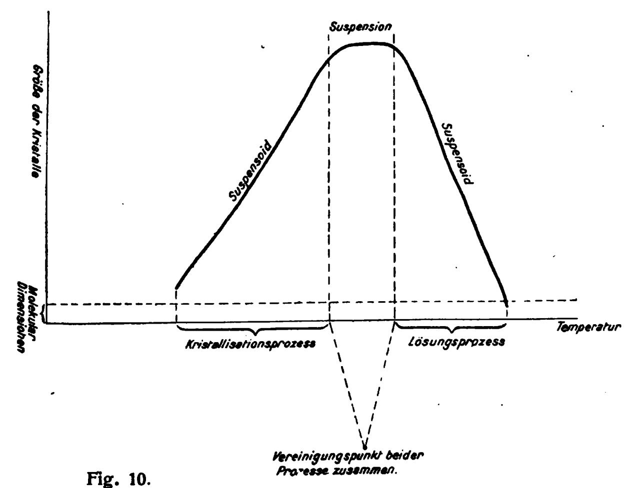


Fig. 10.

Hier haben wir infolge des Zusammenfallens zweier Prozesse jene charakteristische Kurve, von der früher die Rede gewesen ist.

Haben wir eine Lösung, deren Konzentration $Q_1 > Q_2$, so wird eine größere Zahl von Molekülen bei derselben Geschwindigkeit des Festwerdens des Dispersionsmittels zu Glas zusammentreffen können

und man erhält größere Kriställchen, ist Q_1[34]) bedeutend größer als Q_2, so erhält man eine trübe suspensoide feste Lösung. Wird eine derartige Lösung erwärmt, so wird nur der rechte Teil des theoretischen Schemas verwirklicht, weil die Kriställchen zu groß sind und nicht die Fähigkeit besitzen, unmittelbar sich mit einander zu größeren zu vereinigen. Bei einer äußerst verdünnten Lösung, deren Konzentration bedeutend kleiner als Q_2 ist, bemerken wir beim Erwärmen der festen Lösung überhaupt keine Opaleszenz, weil, bevor noch der Kristallisationsprozeß sichtbare Kriställchen hervorbringen kann, schon der Lösungsprozeß einsetzt und die entstehenden winzigsten dispersen Teilchen zum Lösen bringt.

Die alkoholischen Schwefel- und Phosphorlösungen geben ausgezeichnete Beispiele für all die beschriebenen Erscheinungen ab.

Nach der gleichen Methode erhält man auch Eis in suspensoidem Zustande, wie Wo. Ostwald und der Verfasser fast gleichzeitig und vollständig unabhängig von einander gezeigt haben. Flüssige suspensoide Eislösungen kann man erhalten, indem man sehr verdünnte Wasserlösungen in bei niedrigen Temperaturen erstarrenden Dispersionsmitteln wie Chloroform, Xylol, Äther u. a. schnell in flüssiger Luft oder in einem Gemisch von CO_2 mit Azeton abkühlt.

Es unterliegt keinem Zweifel, daß auf dieselbe Weise nicht nur unter gewöhnlichen Temperatur- und Druckbedingungen flüssige Substanzen in suspensoidem Zustande dargestellt werden können, sondern auch gasförmige wie z. B. CO_2. Als Dispersionsmittel eignen sich besonders verdichtete Gase. Wir wollen hierbei bemerken, daß wir aus der Maschine von Linde trübe flüssige Luft — eine Suspension von CO_2- und H_2O-Kriställchen erhalten.

Zum Schluß der Besprechung der Methode wollen wir noch hinzufügen, daß man durch diese Methode besonders leicht in Form von „fast" molekulardispersen festen suspensoiden Lösungen solche Substanzen erhalten kann, welche mehrere Verbindungen mit dem Lösungsmittel (z. B. einige Kristallhydrate) geben, weil bei schnellem Abkühlen plötzlich mehrere solche Verbindungen entstehen und bei der Kristallisation einander stören. Tauchen wir z. B. in flüssige Luft Probiergläschen mit gesättigten $Mn(CNS)_2$-, $FeCl_3$-, $MnSO_4$-, $Pb(ClO_3)_2$-, $Al(NO_3)_2$-, $CaCl_2$-, $KHCO_2$-, $NaCNS$- u. a. Lösungen, so erhalten wir vollkommen klare Gläser, welche natürlicherweise auch Eis in hochdispersem Zustande enthalten.

[34]) Man darf nicht vergessen, daß hier von sehr kleinen Konzentrationen die Rede ist.

Bei all diesen Versuchen ist es besonders empfehlenswert, Probiergläschen zu benutzen, deren unterer Teil statt aus Glas aus Silber besteht; der Durchmesser des Gläschens soll so klein als möglich gewählt werden.

---

3. Lösungsmethode. Die Teilchen der dispersen Phase (alle oder teilweise) vergrößern progressiv ihre Dispersität und gehen in wirklich gelösten Zustand über.

A. Kurze Analyse des Lösungsprozesses.

Im zweiten Teil S. 35 haben wir schon bemerkt, daß beim Lösungsprozeß eines beliebigen Körpers ein suspensoides Stadium der Auflösung existiert, in diesem Abschnitt wollen wir uns mit demselben näher bekannt machen: bringen wir in ein reines Dispersionsmittel einige größere Kriställchen eines in demselben sich leicht lösenden Körpers und nehmen wir an, daß bei der Auflösung nur solche chemische Prozesse stattfinden, welche beim Konzentrieren der Lösung bei der Temperatur des Experiments wiederum Kristalle von der gleichen chemischenZusammensetzung ergeben, wie die zum Auflösen verwandten, so wird die Geschwindigkeit der Auflösung der Kristalle, entsprechend der Theorie von Noyes-Nernst[35]), welche experimentell durch die Arbeiten von E. Brunner, J. Andrejew u. a. ausgezeichnet begründet worden ist, durch folgende Formel ausgedrückt: $V = \frac{D}{\delta}(L - C)$, worin D der Diffusionskoeffizient, δ die Dicke der adhärierenden Schicht, L die Löslichkeit, C die Konzentration des den Kristall umgebenden Dispersionsmittels ist. Da wir nur einige größere Kriställchen genommen haben, so wird die Lösung weit von der Sättigungskonzentration entfernt sein. Sobald der Diffusionskoeffizient nicht übermäßig klein ist, wird der Lösungsprozeß (vergl. die Formel) schnell vor sich gehen und das suspensoide Stadium der Auflösung von sehr kurzer Dauer sein. Die angeführte Formel besagt, daß die Auflösung bei kleinen Werten D und L—C langsam erfolgt.

Bei hochmolekularen Körpern, wie z. B. den Eiweißstoffen, ist D sehr klein und deshalb muß das suspensoide Stadium der Auflösung von langer Dauer sein. Wir gelangen also vorläufig zu dem Schluß,

---

[35]) Vergl. W. Nernst. Theoretische Chemie. 6. Aufl. (Stuttgart 1909). 579 ff.

daß *bei leichtlöslichen Substanzen mit einem sehr kleinen Diffusionskoeffizienten das suspensoide Stadium bei der Auflösung andauernd ist.* Einen geringen Wert L—C werden wir offenbar dann haben, sobald wir die Auflösung nicht im reinen Dispersionsmittel, sondern in einer im Verhältnis zu den großen Kristallen fast gesättigten Lösung vornehmen; aber auch in diesem Fall wird das suspensoide Stadium von kurzer Dauer sein, wenn der Diffusionskoeffizient nicht sehr klein ist. Stellen wir uns in der Tat vor, daß in eine der Sättigung nahe Lösung soviel Kriställchen hineingebracht wurden, daß wir nach Erreichung des suspensoiden Stadiums der Dispersität eine im Verhältnis zu den großen Kristallen gerade gesättigte Lösung erhalten und denken wir daran, daß die Löslichkeit eine Funktion der Größe der Dispersität ist, so wird es uns klar, daß die suspensoiden Teilchen sich auflösen müssen, weil für dieselben die Lösung noch lange nicht gesättigt ist; aber noch vor dem Kleinerwerden der großen Kristalle bis zur suspensoiden Größe wird unter den angeführten Bedingungen der Umkristallisationsprozeß stattfinden, welcher unser disperses System zerstört. Es ist schwer, sich vorzustellen, daß alle eingeführten Kriställchen gleichzeitig die suspensoide Dispersität erreichen werden, in Wirklichkeit werden wir bei Erreichung der Sättigung, abgesehen von besonders unmöglichen glücklichen Fällen, ein disperses System haben, in welchem die Teilchen der dispersen Phase von ungleicher Größe sind. Eine solche disperse Phase wird, wenn nur der Diffusionskoeffizient nicht zu klein ist, sehr bald dank der Umkristallisation ihre Dispersität verringern, und wir erhalten eine gesättigte Lösung mit Kristallen auf dem Boden, mit anderen Worten werden die größeren Teilchen der dispersen Phase die lokalen Übersättigungen der Lösung aufheben, welche infolge der größeren Löslichkeit der kleinen Teilchen entstehen.

Die Formel von Noyes-Nernst kann, wie bekannt, nur dann bei der Auflösung angewandt werden, sobald die Geschwindigkeit des die Auflösung bedingenden Prozesses im Verhältnis zur Diffusionsgeschwindigkeit praktisch unendlich groß ist (W. Nernst); das ist auch vollkommen verständlich, denn bei dieser Bedingung wird auf der Kristalloberfläche in einem jeden gegebenen Moment eine Konzentration der Übersättigung obwalten und das Tempo der Auflösung wird ausschließlich von der Geschwindigkeit des Diffusionsprozesses abhängen. Die Auflösung kann aber natürlich auch durch sehr langsam verlaufende Reaktionen hervorgerufen werden; in diesen Fällen wird das Tempo des Lösungsprozesses ebenso durch die Reaktionsgeschwindigkeit bedingt und ist die letztere sehr gering, so wird

die Auflösung bedeutend langsamer verlaufen, als nach der Formel von Noyes-Nernst zu erwarten wäre.

Aus der eben ausgeführten Analyse des Lösungsprozesses können wir folgenden Schluß ziehen: *das suspensoide Stadium ist bei der Auflösung nur dann andauernd, wenn die sich auflösende Substanz einen äußerst kleinen Diffusionskoeffizienten besitzt oder sobald der Lösungsprozeß durch äußerst langsam verlaufende Reaktionen bedingt wird.* Im letzteren Fall erleiden die ins Dispersionsmittel eingeführten Kriställchen gewöhnlich eine derartige chemische Umwandlung, daß man beim Konzentrieren der neuen Lösung bei der Temperatur des Experiments Kristalle von einer anderen chemischen Zusammensetzung erhält, als die ursprünglich zum Auflösen benutzten. Es ist klar, daß in einem solchen Fall als Sättigungskörper diese neuen Kristalle und nicht die ursprünglich genommenen zu betrachten sind und wenn man die letzteren in eine im Verhältnis zu den ersteren gesättigte Lösung bringen würde, so würden sie sich nicht auflösen, sondern sehr langsam sich in Kristalle umwandeln, im Verhältnis zu denen die Lösung gesättigt ist.

Überhaupt sind die Lösungsprozesse, welche von irreversibler chemischer Umwandlung des zu lösenden Körpers in einen anderen begleitet werden, deshalb bequem, weil wir sogar in solchen Fällen, in denen die Reaktion wie gewöhnlich schnell verläuft, ohne besondere Schwierigkeit durch Einführen von geeigneten Faktoren in das System dieselbe stark hemmen können. Besonders bequem für den Experimentator sind solche Fälle der Auflösung, in welchen die gegebene kristallinische Substanz im Dispersionsmittel nur dank der Einführung irgend eines oder mehrerer Substanzen sich zu lösen beginnt; diese eingeführten Substanzen wollen wir als „Peptisatoren“ (Th. Graham) bezeichnen.

Die Bequemlichkeit der untersuchten Fälle der Auflösung zum Erhalten eines andauernden suspensoiden Stadiums ist unzweifelhaft, weil es in unserer Macht liegt, den Lösungsprozeß nach unserem Belieben zu führen. Wenn z. B. bei einer gewissen Konzentration des Peptisators die Geschwindigkeit der Auflösung groß ist, so braucht man nur die Konzentration zu verringern, um die Geschwindigkeit der Auflösung zu mäßigen. Aber nicht bei einer jeden Konzentration des Peptisators ist der Lösungsprozeß irreversibel, d. h. hört die sich lösende Substanz auf ein Sättigungskörper zu sein; bei genügend schwachen Konzentrationen des Peptisators äußert sich der in der Lösung stattfindende chemische Prozeß umgekehrt, nur in der Änderung der Lös-

lichkeit und als Sättigungskörper bleiben die zum Lösen genommenen Kristalle.

Nach diesen Ausführungen können wir die für die Dauer des suspensoiden Stadiums der Auflösung besonders günstigen Bedingungen also formulieren:

I. *Die für die Auflösung bestimmte kristallinische Substanz muß in einem Dispersitätsgrade gewählt werden, der dem suspensoiden nahe kommt;* im entgegengesetzten Fall müßten wir z. B. zu lange auf das Eintreten des suspensoiden Stadiums der Auflösung warten, weil der Lösungsprozeß mit einer äußerst geringen Geschwindigkeit verläuft.

II. *Der Peptisator* (wie es aus der oben angeführten Definition hervorgeht) *muß bei genügend starker Konzentration den zu peptisierenden Niederschlag in eine lösliche chemische Verbindung umwandeln; bei geringer Konzentration des Peptisators entsteht eine solche Verbindung überhaupt nicht oder sie ist stark dissoziiert, so daß als Sättigungskörper der zu peptisierende Niederschlag bleibt.*

III. *Das Dispersionsmittel ohne Peptisator darf den zu peptisierenden Niederschlag praktisch nicht lösen.* Diese Bedingung wird verständlich, sobald wir uns ins Gedächtnis zurückrufen (S. 73—74), daß für einen reversiblen leichtlöslichen Körper das suspensoide Stadium nur unter besonderen Bedingungen von längerer Dauer ist.

Bei der Peptisation (d. h. beim Lösungsprozeß mit andauerndem suspensoiden Stadium) unterscheidet man abhängig von dem bei gleicher Menge des Peptisators genommenen Niederschlagsquantum zwei Fälle. Erstens: das Niederschlagsquantum kann nach Verlauf einer längeren Zeit vollständig in einen wirklich gelösten Zustand übergeführt werden; in diesem Fall lösen sich a l l e Teilchen der dispersen Phase auf, indem sie progressiv ihre Dispersität verringern; zweitens: das Niederschlagsquantum löst sich im Laufe eines größeren Zeitraumes nur teilweise auf, indem es sich mit dem größeren Teil des Peptisators verbindet; das ungelöste Quantum, das nach der Auflösung des ersten als Sättigungskörper auftritt, wird durch Umkristallisation seine Dispersität verringern und nach einiger Zeit sich aus der suspensoiden Lösung ausscheiden. Im zweiten Fall verringern n i c h t a l l e Teilchen progressiv ihre Dispersität. Zu Beginn der Peptisation ist die Verringerung der Dispersität allen Teilchen eigen, sobald aber die Wirkung des Peptisators nachläßt, werden nur die kleineren (reaktionsfähigeren) Teilchen sich lösen, die größeren dagegen sich umkristallisieren. Erfolgt die Peptisation bei einer Konzentration des Peptisators, bei welcher eine vollständige Umwandlung des zu lösenden

Stoffes in einen neuen stattfindet und eine Sättigungskonzentration des letzteren erreicht wird, so wird der zur Auflösung genommene überschüssige Niederschlag sich in Kristalle dieses neuen Stoffes umwandeln.

B. Beispiele für das Erhalten suspensoider Lösungen durch die Lösungsmethode.

Wir wollen die Lösungsmethode am suspensoiden Tellur genauer untersuchen (P. P. von Weimarn und B. W. Malyschew), welches man durch Eingießen von einigen Kubikzentimetern einer schwachen Lösung von Tellur in heißer wäßriger Ätzkalilösung (deren Konzentration fast der Sättigung bei Zimmertemperatur entspricht) in eine größere Wassermenge (1000 ccm) herstellt; hierbei scheidet sich freies Tellur aus infolge einer Reaktion, die schematisch also ausgedrückt werden kann:

$$2\,K_2Te + K_2TeO_3 + 3\,H_2O = 6\,KOH + 3\,Te.$$

Abhängig von der Konzentration des Tellurs (die Alkalimenge wurde konstant gehalten) erhält man entweder suspensoide Tellurlösungen von grauer Farbe mit einem metallischen Schimmer oder mehr oder weniger grobe Suspensionen bis zu solchen, welche vollkommen trübe und kaum durchscheinend sind und nur geringe Tellurmengen im Niederschlage enthalten. All diese dispersen Systeme vergrößern spontan ihre Dispersität. Diese Erscheinung wird durch die Oxydation der dispersen Tellurteilchen durch den Sauerstoff der Luft in Gegenwart des Alkalis bedingt, wobei aller Wahrscheinlichkeit nach leicht lösliche Kalisalze der Tellursäure entstehen. Beim gewöhnlichen Gehalt des Wassers an Luft, beim hermetischen Verschluß des Gefäßes und geringer Luftmenge über der freien Oberfläche dauert der Lösungsprozeß bei groben Suspensionen 4—7 Tage; hatte sich ein Tellurniederschlag gebildet, so genügt es häufig, denselben mit der übrigen Suspension aufzuschütteln, um ihn aufzuschlämmen und an der Sedimentation zu hindern.

Aus dem folgenden Beispiel ersehen wir, daß man durch Verringerung der gelösten Luftmenge den Lösungsprozeß sehr verlangsamen kann: in den Gefäßen A und B haben wir je 1000 ccm Wasser; das Wasser im Gefäß A wurde durch andauerndes Kochen möglichst von Luft befreit und derartig hermetisch geschlossen, daß äußerst wenig Luft über der freien Oberfläche blieb; in das Gefäß B dagegen wurde mit Luft gesättigtes Wasser gegossen und viel Luft über dem letzteren

gelassen. In beiden Gefäßen erhält man grobe Tellursuspensionen durch schnelles Eingießen von je 5 ccm einer heißen Lösung von Tellur (gelöst in bei Zimmertemperatur gesättigter Ätzkalilösung); 5 ccm der Lösung enthielten 0,1 g Tellur. Das Gefäß A wird sofort mit einem die Flüssigkeit berührenden Kork geschlossen; in das Gefäß B dagegen wird im Laufe von 1—2 Minuten Sauerstoff eingeleitet, die Lösung häufig durchgeschüttelt, um sie mit der Luft in innige Berührung zu bringen und durch häufiges Entkorken die Luft erneuert. Die Resultate des Experiments zeigt die folgende Tabelle:

	10 Min.	12 Stunden	48 Stunden	72 Stunden
Lösung A	schwarzgraue, das Licht nicht durchlassende grobe Suspension	geringer schwarzer Niederschlag	bedeutend größerer Niederschlag; die Lösung über demselben fast klar	dasselbe.
Lösung B		schwarzgraue. das Licht gut durchlassende suspensoide Lösung	hellgraue, schwach opaleszierende suspensoide Lösung	farblose, schwach getrübte Lösung; der Oxydationsprozeß des Tellurs ist fast beendet

Wenn man nach 72 Stunden das Gefäß A öffnet und durch häufiges Schütteln den Inhalt mit der Luft in Berührung bringt, so erhält man erst nach 10 Tagen (240 Std.) eine hellgraue suspensoide Te-Lösung, weil der Niederschlag infolge der Berührungsumkristallisation und teilweise infolge der einfachen Umkristallisation schon im Laufe der 72 Stunden Zeit gehabt hat, seine ursprüngliche Dispersität zu verringern.

Analoge Erscheinungen finden wir bei Selen in Wasser und Äther, bei Phosphor und Schwefel in Wasser, worauf wir aber nicht näher eingehen wollen.

Zum Schluß dieses Abschnitts wird uns die folgende Tabelle deutlich zeigen, daß die wichtigsten bekannten Fälle der Überführung von Niederschlägen in suspensoiden Zustand Beispiele der Lösungsmethode darstellen:

Der zu peptisierende Niederschlag.	Peptisator.	Im Dispersionsmittel leichtlösliche chem. Verbindung.
$Al_2O_3 . x H_2O$	Alkalien	Aluminate
do.	Säuren u. leicht hydrolisierbare Salze dieser Säuren	Aluminiumsalze, z. B. $AlCl_3$ und basische Salze
$Fl_2O_3 . x H_2O$ und viele andere Hydroxyde	ebenso wie bei Aluminium	
$SiO_2 . x H_2O$	Alkalien	Silikate
do.	Säuren (HCl)	Komplexe Verbindung*)
Sulfide	Schwefelwasserstoff	Komplexe Verbindung*)
Schwerlösliche Ag-Salze (A. Lottermoser.)	$AgNO_3$ u. Haloidsalze vieler Metalle	Gut bekannte komplexe Salze

In den beiden mit *) bezeichneten Fällen sind die komplexen Verbindungen nicht abgeschieden worden, jedoch steht ihre Existenz, wie man aus folgendem ersieht, außer allem Zweifel: nach der Ionentheorie erhöht ein Zusatz von solchen Substanzen zum gelösten Körper, die mit ihm gleiche Ionen besitzen, nur dann seine Löslichkeit, wenn komplexe Verbindungen entstehen. Die Herstellung deutlicher Kristalle von Si-Hydroxyd aus starken salzsauren Lösungen (Doveri) und von schönen Sulfidkristallen (De Sénarmon, C. Doelter), bei starker H_2S-Konzentration in der Lösung, sind, wie wir es schon gesehen haben, deutliche Beweise für die Löslichkeitserhöhung dieser Körper bei Gegenwart von gleichwertigen Ionen.

Durch die schon früher ausgeführte Kristallisationsmethode können wir einen beliebigen Körper in Form von hochdispersen Niederschlägen erhalten; mit Hilfe entsprechender Peptisatoren und Dispersionsmittel können wir einen beliebigen Körper in suspensoiden Zustand überführen, so können z. B. bei den Sulfaten, Karbonaten, Phosphaten und vielen anderen Salzen der Erdalkalimetalle als Peptisatore die entsprechenden Säuren dienen, denn bei genügend großer Konzentration der letzteren entstehen leichtlösliche saure Salze; als Dispersionsmittel, das die betreffenden Salze praktisch nicht löst, kann ein Gemisch von Wasser mit den Alkoholen der Fettreihe empfohlen werden. Überhaupt *ist die Lösungsmethode wohl kaum weniger allgemein als die Kristallisationsmethode.*

4. Die auf der periodischen Abwechslung der Kristallisation und Auflösung basierende Methode. Die Teilchen der dispersen Phase verändern periodisch ihre Dispersität.

Soviel dem Verfasser bekannt ist, hat noch niemand dieser Methode seine Aufmerksamkeit geschenkt; nur in der Abhandlung „Zur Lehre von den Zuständen der Materie"[36]) hat der Verfasser ganz kurz diese Methode analysiert.

Die Methode, von der hier die Rede sein wird, ist nicht eine Methode im gewöhnlichen Sinne des Wortes, sondern stellt eine allgemeine Erscheinung dar, welche einem jeden gelösten Körper eigen ist, sobald derselbe das Dispersionsmittel sättigt oder übersättigt. Diese Erscheinung ist darauf begründet, daß eine jede Lösung, wenn sie sich auch praktisch unter beständigen Bedingungen befindet, ein ungleichartiges System darstellt.

Übereinstimmend mit Clark Maxwell müssen wir annehmen, daß in der Lösung nicht alle dieselbe bildenden Moleküle in gleicher Wärmebewegung sich befinden, es ist eine (im Verhältnis zu der Gesamtzahl der Moleküle) nicht große Anzahl von Molekülen sowohl von höherer als auch von niedrigerer als der mittleren Temperatur der Lösung vorhanden; es muß bemerkt werden, daß Moleküle, die z. B. im gegebenen Moment eine höhere Temperatur haben, im nächsten Augenblick eine mittlere oder niedrigere annehmen können, denn das Gleichgewicht der Lösung ist ein dynamisches, bei dem nur das Verhältnis der Moleküle mit mittlerer zu den Molekülen mit einer vom Mittel abweichenden Temperatur unveränderlich ist, mit anderen Worten, in einer jeden Lösung wechseln an verschiedenen Punkten derselben periodisch Erwärmung und Abkühlung. In den der Sättigung nahen oder übersättigten (d. h. in Bezug auf die hochdispersen Kriställchen gesättigten) Lösungen müssen die periodisch abwechselnden Erwärmungen und Abkühlungen periodisch abwechselnde Auflösung und Kristallisation hervorrufen. In ungesättigten oder in bezug auf die größeren Kristalle gesättigten Lösungen kann bei dieser periodisch abwechselnden Kristallisation und Auflösung keine Bildung von großen Kristallen stattfinden, weil, wie schon früher erwähnt wurde, die Anzahl der von der mittleren Temperatur abweichenden Moleküle gering ist; in stark übersättigten dagegen oder, was dasselbe ist, in bezug auf die äußerst kleinenKristalle,

[36]) Koll.-Zeitschr. 2, 3, 4, 5 (1907—1909).

gesättigten Lösungen können solche periodisch abwechselnde Kristallisation und Auflösung besonders in Verbindung mit anderen Arten der Ungleichartigkeit die Übersättigung aufheben.

Bei einer, wenn auch sehr langsamen, Kristallisation verringern die Teilchen der dispersen Phase ihre Dispersität. Für den Fall, daß die disperse Phase nicht verschwindet und auch nicht periodisch bald an dieser, bald an jener Stelle der Lösung erscheint, nennen wir diese Phase eine beständige Phase zum Unterschiede von der hochdispersen variablen, welche periodisch an verschiedenen Punkten auftritt und deren Teilchen nicht progressiv wachsen. Diese variable Phase existiert in den dem Gleichgewicht nahen Lösungen in jedem Moment, und jeden Augenblick verändern die Teilchen ihren Platz dank dem gleichzeitigen Verschwinden der einen und der Bildung der anderen Teilchen. Sobald die Teilchen von nicht zu großer Dispersität sind, äußert sich das Vorhandensein der variablen Phase durch die Opaleszenz. In den Lösungen schwerlöslicher und nicht hochmolekularer Körper können wir nicht auf Opaleszenz rechnen, weil wegen der abwechselnden Erwärmung und Abkühlung keine Teilchen von merklicher Größe entstehen können, denn die absolute Übersättigung derartiger Lösungen ist nicht groß, dagegen ist in Lösungen von leichtlöslichen und besonders hochmolekularen Körpern die Opaleszenz wahrnehmbar. In Wirklichkeit sind die konzentrierten Lösungen insonderheit von hochmolekularen Körpern nicht optisch leer (W. Spring, C. A. Lobry de Bruyn u. a.). Die Eigenschaften dieser Opaleszenz müssen in vielen Beziehungen mit den Eigenschaften der Opaleszenz im sogenannten kritischen Gebiet der Lösungen zweier Flüssigkeiten identisch sein.

Wir wollen hier nicht genauer auf diese Methode der Herstellung disperser Systeme mit variabler disperser Phase eingehen, weil dieselbe bis jetzt keine Anwendung gefunden und überhaupt fast gar nicht studiert worden ist. Immerhin muß man aber doch dieser Methode besondere Aufmerksamkeit bei der Untersuchung der Frage vom Übergange einer suspensoiden Lösung eines Körpers in eine echte ungesättigte Lösung desselben Körpers widmen, ein Vorgang, der sich vollzieht, sobald wir (bei der Kristallisationsmethode zur Herstellung disperser Systeme) progressiv die Konzentration der reagierenden Lösungen verringern.

Obgleich diese Frage nicht in den Rahmen der vorliegenden Schrift hineingehört, so haben wir dieselbe in Anbetracht der Wichtigkeit für die physikalische Chemie der Dispersoide doch gestreift.

5. Einige andere Methoden zur Herstellung disperser Systeme.

Als die einfachste Methode zur Herstellung disperser Systeme ist die mechanische progressive Zerkleinerung größerer Kristalle anzusehen, aber bis jetzt ist es dank der Beschränktheit der Zerkleinerungsmittel nicht gelungen, auf diese Weise suspensoide Lösungen zu erhalten; vielleicht ist das letztere aber auch auf mangelnde energische Versuche in dieser Richtung zurückzuführen. Jedenfalls kann man keine ernsten theoretischen Zweifel dem Gelingen der folgenden durch Wilhelm Ostwald angewandten mechanischen Methode zwecks Erforschung der Unterkühlungs- und Übersättigungserscheinungen entgegensetzen. Nehmen wir etwas von einer möglichst fein (z. B. im Achatmörser oder in einer Mühle mit Achatmahlsteinen) zerkleinerten Substanz und vermischen dieselbe mit der zehnfachen Menge eines indifferenten festen (ebenfalls zerkleinerten) Körpers; diese Mischung zerkleinern oder zermahlen wir, davon vermischen wir wieder einen Teil mit der zehnfachen Menge des indifferenten Stoffes und zerkleinern weiter usw. Wählen wir nun ein Dispersionsmittel, welches den indifferenten Stoff gut, die zerkleinerte Substanz aber praktisch gar nicht löst und fügen die erhaltenen Pulver, angefangen mit den feinsten, hinzu, so müssen wir theoretisch eine suspensoide Lösung mit progressiv abnehmendem Dispersitätsgrad erwarten. Versuche sind in dieser Richtung vorläufig noch nicht angestellt worden.

Die mechanisch feinzerkleinerte Substanz ist leicht bis zu hohem Dispersitätsgrade zu bringen, wenn man die früher ausgeführte „Lösungsmethode" anwendet; dieser kombinierte Fall hat dank der Arbeit von H. Kužel technische Anwendung gefunden.

Man könnte die feine Substanz noch weiter zerkleinern, indem man sie in ein fast indifferentes Dispersionsmittel bringt und die Teilchen schnell verdampft; sobald der Dampf im praktisch ihn nicht lösenden Dispersionsmittel sich schnell kondensiert, erhalten wir nach der „Kristallisationsmethode" hochdisperse Teilchen. Ebenso kann natürlich auch ein sehr grobdisperser Körper verdampft werden und man muß doch infolge der schnellen Kondensation hochdisperse Teilchen erhalten. Einen idealen Fall hätten wir jedoch, wenn beim Verdampfen von feinzerkleinerten Teilchen nur solche von hohem Dispersitätsgrade nachblieben. Es ist leicht zu verstehen, daß, wenn wir alle Teilchen vollständig und gleichzeitig verdampften, der Kondensationsprozeß des entstehenden Dampfes entsprechend der Kon-

densationstheorie verlaufen müßte und hochdisperse Systeme — suspensoide Lösungen oder Gallerten (bei großer Konzentration) — ergeben würde.

G. Bredig und Th. Svedberg haben diese Methode verwirklicht, indem sie große oder kleine Metallteilchen in einem fast indifferenten Dispersionsmittel mit Hilfe der elektrischen Energie (Voltascher Flammenbogen, Funkenentladung) verdampften.

Andere Fälle der Herstellung hochdisperser Systeme ergeben sich als Kombinationen der drei Methoden — Kristallisations-, Lösungs- und mechanische Methode.

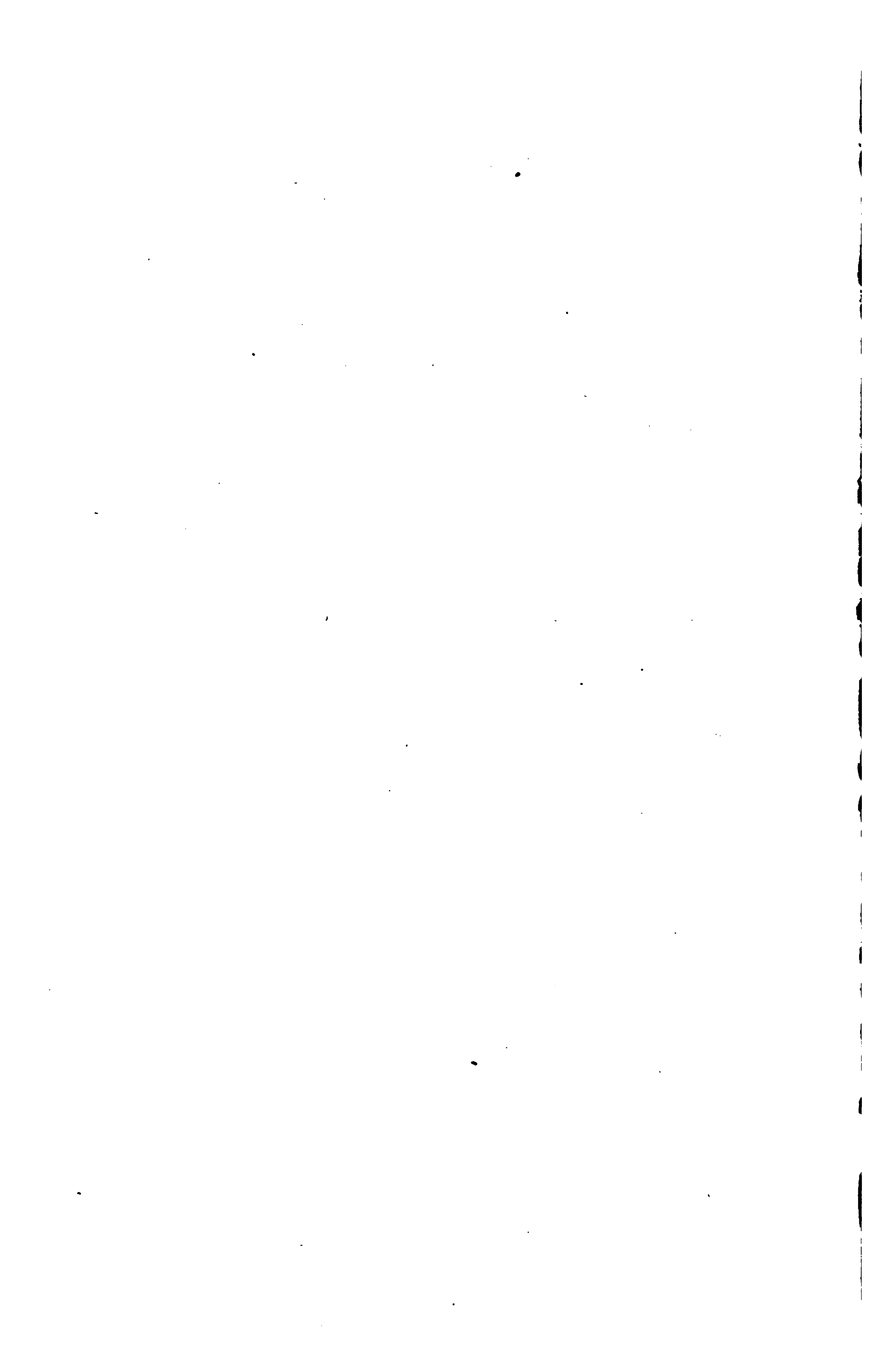
Zur mechanischen Zerkleinerung kann man sich natürlich verschiedener Mittel (besonders elektrischer Energie) bedienen, wir wollen aber nicht näher darauf eingehen. Eine genaue Auseinandersetzung der verschiedenen Spezialfälle der angeführten allgemeinen Methoden wird der Leser in dem sehr ausführlichen Werk von Th. Svedberg „Die Methoden zur Herstellung kolloider Lösungen anorganischer Stoffe“ (Dresden 1909) finden.

DRITTER TEIL.

Die Bedingungen der Stabilität von Suspensoiden und Suspensionen.

„Die einfache Tatsache, daß die Oberflächenspannung zwischen zwei Phasen sowohl von elektrischer Energie als auch von chemischen, physikalisch-chemischen und anderen physikalischen Faktoren beeinflußt wird, genügt indessen zur Sicherstellung der Auffassung, daß es eine ganze Reihe von Koagulationsprinzipien geben muß.“

Wolfgang Ostwald.



III. Die Bedingungen der Stabilität von Suspensoiden und Suspensionen.

1. Allgemeines.

Wie schon früher ausgeführt wurde, stellen die suspensoiden Lösungen (ebenso wie auch die Suspensionen) keine im Gleichgewicht befindlichen, den ungesättigten Lösungen analoge Systeme dar; die Teilchen der dispersen Phase befinden sich entweder im Zustande eines langsamen Wachstums oder einer langsamen Auflösung oder aber die einen (kleineren) Teilchen lösen sich langsam auf, die anderen (größeren) wachsen langsam auf Kosten der ersteren (Prozeß der einfachen Umkristallisation). Nur suspensoide Lösungen, welche durch periodisch in Zeit und im Raum abwechselnde Kristallisation und Lösen (Seite 36) charakterisiert sind, stellen einen speziellen Fall dymamischen Gleichgewichts dar, das stets bei wahren Lösungen, die den stationären Zustand erreicht haben, vorhanden ist.

Im Einklang mit diesem müssen wir suspensoide Lösungen progressiv wachsender oder sich lösender Teilchen ansehen als Analoga solcher wahrer Lösungen, welche nur die Tendenz haben, ihre stationären Gleichgewichtszustände durch progressive Association (z. B. bei Konzentrierung der Lösung) oder durch progressive Dissociation (z. B. bei Verdünnung der Lösung) zu erreichen. [Vgl. Z. f. physik. Chemie 76, 212—230 (1911)].

Für die stabilen suspensoiden Lösungen ist gerade die geringe Geschwindigkeit des Lösungs- und Wachstumsprozesses der Teilchen der dispersen Phase charakteristisch; dank dieser Langsamkeit wird die Gleichartigkeit der räumlichen Verteilung der dispersen Phase im Dispersionsmittel sehr lange nicht gestört. Hieraus folgt, daß alle die Wachstums- und Lösungsprozesse der dispersen Teilchen noch mehr hemmenden[37]) Faktoren die Stabilität des suspensoiden Zustandes be-

---

[37]) Diese hemmenden Faktoren brauchen nicht das Dispersionsmittel bis zu völliger Passivität bringen (Vgl. Abschnitt 3.)

günstigen müssen; diese Faktoren heißen stabilisierende Faktoren im Gegensatz zu den instabilisierenden, welche den ersteren entgegengesetzt sind. Unter den letzteren sind besonders diejenigen interessant, welche, ohne die Wachstums- und Lösungsgeschwindigkeit der dispersen Teilchen zu verändern, doch die letzteren veranlassen können, die gleichartige räumliche Verteilung im Dispersionsmittel einzubüßen und sich zu einem gemeinsamen Haufen oder zu größeren Klümpchen zusammen zu ballen (diese Erscheinung ist kein der Kristallisation analoger Wachstumsprozeß). Nur diese instabilisierenden Faktoren bedürfen einer besonderen Betrachtung, weil die die Wachstums- oder Lösungsgeschwindigkeit der dispersen Teilchen vergrößernden instabilisierenden Faktoren leicht erfaßt werden können, nachdem man die die Wachstums- und Lösungsgeschwindigkeit verringernden stabilisierenden Faktoren kennen gelernt hat.

---

2. Instabilisierende, die Wachstums- und Lösungsgeschwindigkeit der dispersen Teilchen unmittelbar nicht beeinflussende Faktoren.

Die Teilchen der dispersen Phase werden infolge der Berührung mit dem Dispersionsmittel elektrisiert, d. h. tragen entweder positive oder negative Ladung und man unterscheidet dementsprechend positive und negative suspensoide Lösungen. Diese Ladungen sind insofern stabilisierende Faktoren, als sie dem Aggregations-Kristallisationsprozeß einen Widerstand entgegensetzen, der um so größer ist, je stärker die Ladung und je geringer die Spannung der vektorialen Molekularkräfte auf der Oberfläche der zusammengetroffenen geladenen dispersen Kristallteilchen ist. Ist die Spannung der vektorialen Molekularkräfte klein, die Ladung dagegen groß, so werden die Teilchen sich nicht nur nicht vereinigen, sondern einander abstoßen. Führen wir in das disperse System Körper (grob- oder auch feindisperse) ein, welche entgegengesetzt geladen sind, so können sie die Teilchen der zu untersuchenden dispersen Phase anziehen.

Indem wir die Eigenschaften des Dispersionsmittels verändern, können wir die Ladungen der dispersen Teilchen vergrößern oder verringern und dadurch die Aggregations-Kristallisation hindern oder begünstigen.

Auf die suspensoiden Lösungen von sehr geringer Konzentration, in denen die Aggregations-Kristallisation äußerst langsam verläuft, darf, wie aus dem Gesagten hervorgeht, die Änderung der Ladungsstärke der dispersen Teilchen nur einen sehr geringen Einfluß ausüben, weil diese Änderung nur in konzentrierten suspensoiden Lösungen sich äußert, wo das Zusammentreffen der Teilchen verhältnismäßig häufig stattfindet.

Außer der elektrischen Energie üben auch andere Arten der Energie, z. B. die mechanische, einen instabilisierenden Einfluß aus: vergrößern wir mit Hilfe der Zentrifugalkraft die Wirkung der Schwerkraft auf die Teilchen der dispersen Phase, so zwingen wir dadurch dieselben, sich am Boden des Gefäßes einander zu nähern, und durch die Annäherung begünstigen wir wiederum die Aggregations-Kristallisation.

Aber was für eine Energieart zur Aufhebung der Gleichartigkeit räumlicher Verteilung der dispersen Phase im Dispersionsmittel wir auch anwenden mögen, so werden wir um so größere Schwierigkeiten bei der Aufhebung derselben zu überwinden haben, je größer die Intensität der dispergierenden Kräfte auf der Oberfläche der sich berührenden dispersen Phase mit dem Dispersionsmittel ist, mit anderen Worten, je näher die Eigenschaften der suspensoiden Lösung zu denen der echten Lösungen sind. Wollen wir das an einem Beispiel erläutern: stellen wir uns eine echte molekulare Lösung in einem Dispersionsmittel vor, das *durchaus nicht imstande ist, die gelösten Moleküle in Jonen zu spalten;* theoretisch ist es klar, daß wir durch die Kataphorese die gelösten Moleküle vom Dispersionsmittel trennen können; hierbei werden wir um so mehr elektrische Energie aufwenden müssen, je größer bei sonst gleichen Bedingungen die lösenden Kräfte sind, welche die Moleküle in gelöstem Zustande erhalten. Unterbrechen wir nach der Abscheidung der gelösten Substanz die Kataphorese, so geht die ausgeschiedene Substanz von neuem in Lösung über, weil wir durch die Kataphorese die Eigenschaften des Lösungsmittels und der ausgeschiedenen Substanz nicht verändert haben. Analog diesem Fall wird auch, sobald wir durch die Kataphorese eine disperse Phase einer suspensoiden Lösung, deren Teilchen langsam sich lösen, abgeschieden haben, nach Unterbrechung der Kataphorese ein umgekehrter Übergang der abgeschiedenen Phase in den suspensoiden Zustand erfolgen, wenn nur die Eigenschaften des Dispersionsmittels unverändert geblieben sind.

Das Vorhandensein von Peptisationsbedingungen in suspensoider Lösung stellt einen stabilisierenden, das Fehlen derselben aber einen instabilisierenden Faktor dar; unrichtig wäre es aber, anzunehmen, daß das Fehlen von Peptisationsbedingungen schon eine vollkommene Unmöglichkeit, eine suspensoide Lösung zu erhalten, bedeutet; sogar im äußersten theoretischen Fall können wir vom Erhalten einer suspensoiden Lösung durch die Kristallisationsmethode überzeugt sein.

---

3. Die Möglichkeit der Herstellung einer suspensoiden Lösung von geringer Konzentration in einem im Verhältnis zur dispersen Phase vollkommen passiven Mittel.

Stellen wir uns ein chemisch und physikalisch im Verhältnis zu irgend einer dispersen Substanz X passives Dispersionsmittel vor, mit anderen Worten, die Substanz X löst sich absolut nicht, weder physikalisch noch chemisch im Dispersionsmittel: die Substanz X ist in verschiedenen Dispersitätsgraden gegeben, z. B. von 200 $\mu\mu$ bis 2 $\mu\mu$. Es unterliegt keinem Zweifel, daß man eine Suspension von geringer Konzentration im passiven Dispersionsmittel herstellen kann, denn es liegt im Bereich der Möglichkeit, in das Dispersionsmittel disperse Teilchen von so kleinen Dimensionen und in so geringer Anzahl einzuführen, daß die Entfernungen der Teilchen von einander sehr bedeutende sind und infolgedessen der Prozeß der Sedimentation und der gegenseitigen Vereinigung beträchtlich ausgedehnt wird. Die Frage der Herstellung einer suspensoiden Lösung von geringer Konzentration im passiven Dispersionsmittel ist nicht so einfach. Man könnte glauben, daß Th. Svedberg diese Frage in negativem Sinne entscheidet, was aber meiner Meinung nach nicht in seiner Absicht liegt, denn das Nichterhalten vom Pt-Sol im reinsten $C_2H_5 . O . C_2H_5$ durch elektrische Zerstäubung von metallischem Pt spricht doch nur dafür, daß man eine suspensoide Pt-Lösung unter den obigen Bedingungen eben nicht durch die Methode der elektrischen Zerstäubung erhalten kann. Es ist von vornherein durchaus möglich, ein Pt-Sol von geringer Konzentration in Äther durch Kondensation der Pt-Moleküle (z. B. sehr verdünnter Pt-Dämpfe) im genannten Dispersionsmittel zu erhalten. In der Tat geht aus der Formel $W = K . \frac{Q - L}{L}$ klar hervor, daß man bei genügend kleinem $Q - L$ und bei verschwindend kleinem L die Kondensation beliebig

langsam führen kann; wir werden also im Laufe der Kondensation eine suspensoide Lösung haben. Einem jeden wird es einleuchten, daß die einzelnen von einander weit entfernten (bei sehr kleinem $Q - L$) Pt-Moleküle sich nicht bald zu schnell zu Boden sinkenden Komplexen kondensieren werden.

Die Passivität des Dispersionsmittels ist also auf die Stabilität suspensoider Lösungen in dem Sinne von Einfluß, als sie nicht die Darstellung stabiler Sole von hoher Konzentration gestattet, jedoch nicht vollständig die Möglichkeit ausschließt, stabile Sole von *genügend geringer* Konzentration zu erhalten. (Es ist nicht zu vergessen, daß, im Vergleich mit unseren gewöhnlichen Vorstellungen über Konzentrationen, diese Konzentrationen oft *außerordentlich gering* sind.)

Die dem molekularen Dispersitätsgrad nahen und im passiven Dispersionsmittel befindlichen dispersen Teilchen werden durch den inneren Druck des Dispersionsmittels sozusagen einander entgegengestoßen, denn man kann im angeführten Fall nicht, wie für größere in eine Flüssigkeit eingetauchte Körper annehmen, daß der innere Druck keine Wirkung ausübt. Wenn wir zwischen die Moleküle eines physikalisch und chemisch vollständig passiven Dispersionsmittels allerfeinste disperse Teilchen einführen, so müssen wir in der Tat eine Arbeit gegen die gegenseitige Anziehung der Moleküle des Dispersionsmittels, d. h. mit anderen Worten, gegen den Normaldruck auf die Oberfläche des Dispersionsmittels verrichten. Hieraus folgt, daß das Dispersionsmittel um so mehr die Kondensation der in dasselbe gewaltsam eingeführten äußerst feindispersen Teilchen in grobdisperse Aggregate begünstigt, je größer der Normaldruck ist.

	Normaldruck in Atm. bei 20°.	Dielektrizitätskonstante [$\lambda = \infty$; t = 18]
H_2O	18 000	81
$C_2H_5.OH$	3 600	27
$C_2H_5.O.C_2H_5$	1 600	4

Diese Tabelle des Normaldrucks und der Dielektrizitätskonstante einiger Flüssigkeiten ist zu dem Zweck angeführt, damit nicht aus dem oben angeführten Einfluß des Normaldrucks auf die Stabilität suspensoider Lösungen irrige Schlußfolgerungen gezogen werden. Aus dieser Tabelle ersieht man, daß, wenn man für die bezeichneten drei Flüssig-

keiten eine im Verhältnis zu ihnen vollkommen gleich passive disperse Phase findet, man für Wasser bei derselben Konzentration der dispersen Phase in allen drei Mitteln eine suspensoide Lösung von geringster Stabilität erhält. Andrerseits zeigt die Tabelle, daß es äußerst schwierig ist, eine für Wasser gleich passive disperse Phase wie für Äther zu finden, denn die Reaktionsfähigkeit des Wassers ($D = 81$) ist bedeutend größer als beim Äther ($D = 4$). Es ist deshalb auch im Wasser leichter als im Äther eine verhältnismäßig konzentrierte suspensoide Pt-Lösung zu erhalten. Es ist zu bemerken, daß schon sehr geringe Mengen gelöster chemisch aktiver Stoffe der dispersen Phase stark auf die Passivität des Dispersionsmittels wirken.

Oben (Seite 77—78) hatten wir schon einen solchen Fall bei der Bildung suspensoider Tellur-Lösung, der durch die Anwesenheit des Sauerstoffs der in Wasser gelösten Luft verursacht ist.

Nicht minder charakteristisch ist der Einfluß geringster Mengen des in Benzol gelösten Wassers auf die Stabilität der Benzol-Sole des $CuCl_2$ (P. P. von Weimarn und J. B. Kahan), wie dies aus folgender Tabelle zu sehen ist (über die Herstellungs-Reaktion siehe Seite 95):

Konzentration $\frac{M}{20.000}$

Nicht getrocknetes (käufliches) Benzol	Mäßig getrocknetes Benzol	Gut getrocknetes Benzol
Im Anfang ist keine merkliche Veränderung in der Lösung zu bemerken. Nach einer Stunde Opaleszenz. Nach 3 Stunden sind schon Teilchen durch ein unbewaffnetes Auge bemerkbar. Die Farbe des Niederschlages ist grünlich-weiß. Zusammensetzung: $Cu Cl_2 . 2 H_2O$.	Die Lösung ist hellgelb u. völlig durchsichtig. Nach $4^1/_2$ Stunden kleinste Flocken in der ganzen Lösung. Die Farbe des Niederschlages ist dunkelbraun. Zusammensetzung: $Cu Cl_2$ und teilweise $Cu Cl_2 x . H_2O$.	Die Lösung ist hellgelb und völlig durchsichtig. Nach 24 Min. kleinste Flocken in ganzer Lösungsmasse. Die Niederschlagsfarbe ist schwarzbraun. Der Niederschlag besteht fast ausschließlich aus $Cu Cl_2$.

Solche, teilweise auch kompliziertere Erscheinungen, die oft von bemerkenswertem Farbenwechsel begleitet werden, sind bei vielen Organosolen, z. B. bei Benzol-Solen von $Cu\,Br_2$, Amyl-Alkohol-Solen von Na Cl u. v. a. (P. P. von Weimarn und J. B. Kahan) zu beobachten. Überhaupt müssen wir zum Schluß kommen, daß besonders dann, wenn zwischen die Wirkungen der „dispergierenden" Kräfte, sich dynamische chemische Prozesse (Oxydation, Komplexsalzbildung, Hydratation u. s. w.) schieben, dann die stabilisierende Wirkung solcher Prozesse sehr stark ist.

---

4. Stabilisierende die Wachstums- und Lösungsgeschwindigkeit der dispersen Teilchen verringernde Faktoren.

In suspensoiden Lösungen, in denen die Teilchen der dispersen Phase langsam aber progressiv sich lösen, sind alle Faktoren, welche die Geschwindigkeit der diese Auflösung hervorrufenden Reaktion verringern, stabilisierende Faktoren. Von allgemeiner Bedeutung sind folgende Faktoren: Temperaturerniedrigung der suspensoiden Lösung und Erhöhung der Viskosität des Dispersionsmittels durch Einführung von indifferenten leichtlöslichen Substanzen; der letztere Faktor verringert die Diffusionsgeschwindigkeit und verzögert folglich die Auflösung.

In suspensoiden Lösungen, in denen die Teilchen progressiv wachsen oder sich umkristallisieren, erscheinen als die wichtigsten Faktoren außer den bei der „Kristallisationsmethode" erwähnten, auch die, welche ein festes Zusammenwachsen beim Aggregations-Kristallisationsprozeß hindern und die Kohäsion der dispersen Teilchen mit dem Dispersionsmittel vergrößern. Den Einfluß dieser Faktoren ersieht man aus der weiter unten erklärten Methode, die dispersen Systeme zu stabilisieren — der „zusammengesetzten Peptisation des Niederschlages".

Andere, nicht weniger wichtige stabilisierende Faktoren sind solche, welche die Fähigkeit der dispersen Teilchen — in übersättigten Lösungen zu wachsen resp. die Übersättigung aufzuheben — verringern. Nur diese beiden Gruppen von Faktoren wollen wir in vorliegender Schrift einer näheren Betrachtung unterziehen.

A. Zusammengesetzte Peptisation.

Es ist, angenommen, ein Dispersionsmittel gegeben, und in demselben befindet sich in Form eines dispersen Niederschlages oder als Suspension irgend ein fester kristallinischer Körper; führen wir in das Dispersionsmittel eine darin verhältnismäßig gut sich lösende oder eine stabile suspensoide Lösung ergebende Substanz ein, die sich auch in den Oberflächenschichten der dispersen Kriställchen löst oder an ihnen infolge kapillarer Kräfte anhaftet und nehmen wir der Einfachheit wegen an, daß die Löslichkeit der dispersen Phase durch Zusatz der angegebenen Substanz sich nicht verändert hat. Man kann nun, dank der Anwesenheit auf der Oberflächenschicht der dispersen Phase von Molekülen eines Körpers, die im Dispersionsmittel durch die Auflösungskräfte (oder im speziellen Fall durch Kapillarkräfte) festgehalten werden, ein jedes disperses Teilchen als ein neues zusammengesetztes disperses Teilchen ansehen, auf dessen Oberfläche die Intensität der dispergierenden Kräfte (die Festigkeit der Verbindung mit den Molekülen des Dispersionsmittels) wächst, ohne einen wesentlichen Einfluß weder auf die Umkristallisationsgeschwindigkeit noch auf die Löslichkeit der dispersen Phase auszuüben. Es ist klar, daß unter solchen Bedingungen eine Peptisation eintritt, die wir als die zusammengesetzte bezeichnen wollen. Die folgenden zwei Beispiele (P. P von Weimarn) werden dieselbe zur Genüge illustrieren:

1. Bereiten wir uns einen feindispersen Niederschlag von $Ba\,SO_4$ auf folgende Weise: wir nehmen zwei sehr kleine Tröpfchen von gesättigten $Mn\,SO_4$- und $Ba\,(CNS)_2$-Lösungen und mischen sie zusammen; die hierbei erhaltene Gallerte vermengen wir mit 3 ccm einer kalten (20° C) 0,1 prozentigen Agar-Agar-Lösung (die letztere ist schon 2 Tage früher bereitet und bei einer Temperatur von 20° C in hermetisch geschlossenem Gefäß aufbewahrt worden), dann erhalten wir eine weiße durchscheinende gallertartige Masse. Diese Masse übergießen wir in einem großen Becherglase mit 500 ccm der 0,1 proz. Agar-Agar-Lösung, rühren tüchtig durch und erwärmen sie. Zu Beginn des Erwärmens sammelt sich im oberen Teil des Glases eine voluminöse halbdurchsichtige Gallerte von milchweißer Opaleszenz, unten dagegen ist die Lösung vollkommen durchsichtig. Bei weiterem Erwärmen und Rühren mit einem Glasstabe zergeht die Gallertschicht und wir erhalten eine schwach opaleszierende Flüssigkeit; sowie sie anfängt zu kochen, unterbricht man das Erhitzen und filtriert die heiße Flüssigkeit durch ein doppeltes Filter in ein hermetisch geschlossenes Gefäß; man

erhält ein schwach opaleszierendes Filtrat, das im Laufe der Zeit (in 5 bis 10 Tagen) immer trüber wird, bis schließlich in der Lösung sich gallertartige Flocken (Agar-Agar + Ba SO_4) bilden, deren spezifisches Gewicht so nahe dem des Wassers kommt, daß sie sich auch nach Verlauf von 10 Monaten in der Flüssigkeit noch in der Schwebe befinden und kein Niederschlag weder an der Oberfläche der Flüssigkeit noch auch am Boden des Gefäßes wahrzunehmen ist. Nimmt man aber größere Mengen Ba SO_4, so wird durch dasselbe fast alles Agar-Agar in den Niederschlag mitgerissen (pektisiert). Um uns davon zu überzeugen, wollen wir folgenden Versuch anstellen: 100 ccm einer vom Niederschlage (Ba SO_4 + Agar-Agar) abgeheberten Lösung wollen wir auf 2—3 ccm einengen und in absoluten Alkohol gießen; erst nach einiger Zeit entsteht eine Trübung von nur in sehr geringem Quantum ausfallendem Agar-Agar. Es wird also bei starker Konzentration von Agar-Agar im Verhältnis zur Menge des gallertartigen Ba SO_4-Niederschlages das letztere peptisiert, und umgekehrt pektisiert Ba SO_4 Agar-Agar. Der Mechanismus der eben geschilderten Erscheinungen ist äußerst einfach: die dispersen Teilchen von Agar-Agar und Ba SO_4 werden durch Kapillarkräfte zu zusammengesetzten dispersen Teilchen vereinigt, deren Eigenschaften von ihrer Zusammensetzung abhängen (x disperse Agar-Agarteilchen + y disperse Ba SO_4-Teilchen), die wiederum von der relativen Ba SO_4-Menge und Agar-Agar im Dispersionsmittel abhängt. Wenn im zusammengesetzten Teilchen viele disperse Ba SO_4-Teilchen vorhanden sind, so erfolgt die Pektisation, im umgekehrten Fall — die Peptisation. Man sieht, daß der geschilderte Fall der Peptisation schwerlöslicher gallertartiger Niederschläge durchaus allgemein ist.

2. Das zweite Beispiel steht in nahem Zusammenhang mit dem sogenannten „Schutzkolloid": wenn man bei der Darstellung einer kolloiden Cu Cl_2-Lösung in Benzol (P. P. von Weimarn 1906; P. P. von Weimarn und J. B. Kahan 1910) die Reaktion zwischen einer Lösung von oleinsaurem Kupfer in fast vollständig entwässertem Benzol einerseits und trockenem Chlorwasserstoff andrerseits erfolgen läßt, z. B. bei einer Konzentration $\frac{M}{1000}$, so findet man, daß nur bei einem Überschuß von oleinsaurem Kupfer stabile kolloide Lösungen von Kupferchlorid erhalten werden; führt man aber die Reaktion zu Ende, d. h. in Abwesenheit von oleinsaurem Kupfer, bei einer Konzentration $\frac{M}{1000}$, so scheidet sich fast momentan ein gallertartiger

flockiger $Cu\,Cl_2$-Niederschlag aus. Das oleinsaure Kupfer, gelöst in Benzol, stellt eine echte Lösung eines hochmolekularen Körpers dar, dessen Moleküle, wenn sie sich de facto auch in gelöstem Zustande befinden, doch von den lösenden Kräften geringer Intensität, verglichen mit den lösenden Kräften im System $H_2O + NaCl$, zusammengehalten werden. Praktisch ist $Cu\,Cl_2$ unlöslich in Benzol, deshalb wirken in reinem Benzol auf die Oberfläche der dispersen $Cu\,Cl_2$-Teilchen kapillare Kräfte sehr geringer Intensität im Vergleiche zu den lösenden Kräften, welche die Moleküle des oleinsauren Kupfers im Benzol zusammenhalten.

Hieraus sieht man, daß, ebenso wie im ersten Beispiel, die zusammengesetzten dispersen Teilchen (x disperse $Cu\,Cl_2$-Teilchen + y oleinsaure Kupfermoleküle) mehr oder weniger die Fähigkeit besitzen, im Benzol in suspensoidem Zustande sich zu halten; die Zusammensetzung der dispersen Teilchen hängt von der jeweiligen Konzentration an $Cu\,Cl_2$ und an oleinsaurem Kupfer im Benzol ab. Bei geringer Konzentration der dispersen Teilchen im Benzol und bei einem Überschuß an oleinsaurem Kupfer erhält man stabile suspensoide Lösungen; im entgegengesetzten Fall muß das oleinsaure Kupfer von den dispersen $Cu\,Cl_2$-Teilchen in den Niederschlag mitgerissen werden. Beides kommt vor; man könnte nun annehmen, daß, um alles oleinsaure Kupfer aus der echten Benzollösung auszuscheiden, eine große Menge von dispersen $Cu\,Cl_2$-Teilchen erforderlich ist; durch Experimente ist es festgestellt, daß unter den angeführten Bedingungen ein beträchtliches Quantum von oleinsaurem Kupfer als Niederschlag ausgeschieden wird.

Aus dem eben ausgeführten Mechanismus der Peptisation wäre es falsch, zu folgern, daß, wenn im Dispersionsmittel disperse $Cu\,Cl_2$-Teilchen und irgend eine in diesem Mittel leichtlösliche Substanz sich befinden, die letztere unbedingt $Cu\,Cl_2$ peptisieren müßte; es ist notwendig, daß auch die andere Bedingung erfüllt wird: eine leichtlösliche Substanz (Peptisator) muß sich dauernd in der Oberflächenschicht der dispersen Teilchen halten infolge ihrer Auflösung in der betreffenden Schicht und der Bildung einer stabilen Kapillarverbindung. Wenn z. B. die oben erwähnte Reaktion bei $\frac{M}{1000}$ in äquivalenten Verhältnissen ausgeführt wird, so erfolgt fast momentan ein Ausscheiden des $Cu\,Cl_2$-Niederschlages, wenn auch in der Lösung die im Benzol leichtlösliche Oleinsäure sich befindet.

B. Faktoren, welche die Fähigkeit der dispersen Teilchen — die Übersättigung der Lösung aufzuheben — verringern.

Die Erklärung dieses Faktors verdanken wir hauptsächlich dem Erfinder des Kristallisationsmikroskops O. Lehmann, welcher den flüssig-kristallinischen Zustand der Materie entdeckte, und ebenso auch Retgers; wir haben nur die Resultate aus dem Gebiet grobdisperser Systeme in das Gebiet der hochdispersen zu übertragen. O. Lehmann[38] hat gezeigt, daß sowohl die Auflösung von Molekülen fremder (besonders hochmolekularer) Substanzen in der Oberflächenschicht der wachsenden Kristalle, als auch die Anwesenheit eines großen Überschusses von fremden Substanzen in der Lösung während der Kristallisation wesentlich das Wachstum der Kristalle beeinflußt, indem statt der holoedrischen Kristalle Sphärolithe, Trichite u. a. entstehen, wobei die Wachstumsgeschwindigkeit der Kristalle stark gehemmt wird und praktisch sich O nähern kann. Es ist ganz leicht, diese Erscheinung zu begreifen: wir können in der Tat in einen Kristallbau (d. h. Kristall) z. B. $Ba\,SO_4$, nicht beliebig viele Moleküle eines anderen Körpers z. B. $Mn\,(CNS)_2$ einführen, ohne denselben zu verletzen; wenn wir deshalb die Reaktion zur Bildung eines deutlich kristallinischen $Ba\,SO_4$-Niederschlages in verdünnten reagierenden Lösungen führen, indem wir einen großen Überschuß von $Mn\,(CNS)_2$-Molekülen hinzufügen, so bemerken wir, daß die Größe und Regelmäßigkeit der Begrenzung der Kristallkörner mit zunehmender Konzentration an $Mn\,(CNS)_2$ in der Lösung abnimmt. Nehmen wir gesättigte $Mn\,(CNS)_2$-Lösungen[39], so erhalten wir statt eines deutlich kristallinischen einen hochdispersen gallertartigen Niederschlag.

Fremde Moleküle wirken bei unveränderlichem $U = \frac{P}{L}$ ebenso, als ob U sich stark vergrößert hätte und zwar, weil sie während des Wachstums des Korns das Nährmaterial vom letzteren abhalten, deshalb entsteht nicht weit vom Korn eine lokale Übersättigung, welche die Bildung eines neuen Korns zur Folge hat, die beim Fehlen fremder Moleküle unterblieben wäre. *Bei beständigem $U = \frac{P}{L}$ der Lösung vergrößert also ein großer Überschuß an gelösten Molekülen die*

---

[38]) Vgl. z. B. O. Lehmann, „Flüssige Kristalle usw." (Leipzig 1904.) 121 u. 237.

[39]) P. P. von Weimarn, Koll.-Zeitschr. 2 (1908).

Anzahl der Kristallisationspunkte; da P unverändert geblieben ist, die Zahl der Kristallisationspunkte aber zugenommen hat, so ist die Konzentration der diese Zentren umgebenden Lösung kleiner geworden und mit ihr hat sich auch die Geschwindigkeit des Diffusionswachstums (V) der dispersen Teilchen verringert.

Um die Abnahme der Fähigkeit der dispersen Teilchen, die Übersättigung der Lösung aufzuheben, zu begreifen, wollen wir folgendes Experiment ausführen: tauchen wir einen $Mn\,SO_4$-Kristall in gesättigte $Ba\,(CNS)_2$-Lösung, so bedeckt er sich mit einer für die $Mn\,SO_4$- und $Ba\,(CNS)_2$-Moleküle praktisch undurchdringlichen $Ba\,SO_4$-Membran; bringen wir diesen Kristall in übersättigte $Mn\,SO_4$-Lösung, so wird er praktisch die Übersättigung der Lösung nicht aufheben, bis in der $Ba\,SO_4$-Membran Öffnungen entstehen. Ebenso wird auch die durch Auflösung fremder Moleküle verunreinigte Oberflächenschicht eines Kristalls weniger aktiv zur Aufhebung der Übersättigung. Wenn wir einige Flächen eines Kristalls mit einer in seiner Oberflächenschicht sich gut lösenden Farbe bedecken, so werden offenbar diese Flächen in übersättigter Lösung sich nicht weiter entwickeln. Folglich *macht die Verunreinigung der Oberfläche eines Kristalls denselben weniger aktiv zur Aufhebung der Übersättigung der Lösung.* Bei sehr großen Verunreinigungen wird der Kristall p r a k t i s c h vollkommen inaktiv im angeführten Sinne. So heben z. B. gallertartige Niederschläge, welche man durch Reaktionen bei Gegenwart eines großen Überschusses fremder Moleküle erhält, äußerst langsam die Übersättigung auf; man braucht sie jedoch nur g r ü n d l i c h in reinem Dispersionsmittel auszuwaschen, um die Aktivität zur Aufhebung der Übersättigung zu erhöhen.

Aus den angeführten Erscheinungen wäre es ebenso gerechtfertigt, die Existenz absolut amorpher, zum Wachstum unfähiger Körper zu folgern, wie einem mit einer $Ba\,SO_4$-Membran umgebenen oder mit Farbe bedeckten $Mn\,SO_4$-Kristall die Kristallinität abzusprechen.

Nach den Experimenten von O. L e h m a n n zu urteilen sind die Anilinfarben sehr geeignet zum Einführen in suspensoide Lösungen zum Zweck der Erhöhung der Stabilität. Mit dieser kurz gefaßten Übersicht über die die Stabilität der suspensoiden Lösungen beeinflussenden Faktoren wollen wir diesen Teil schließen. (Vgl. die neuen sehr interessanten Untersuchungen von R. M a r c über Kristallisation in Z. f. physikalische Chemie.)



VIERTER TEIL.

1. Die wichtigsten Eigenschaften hochmolekularer Suspenside.

2. Emulsoide.

„Ebenso, wie zwischen den Kristalloid- und den Kolloidstoffen stufenweise Übergänge bestehen, die keine scharfe Grenze zu ziehen gestatten, so ist auch die Fähigkeit solcher Scheidewände (für Dialyse), erstere durchzulassen und letztere zurückzuhalten, nur gradweise verschieden."

Wilhelm Ostwald.

IV. Die wichtigsten Eigenschaften hochmolekularer Suspenside und Emulsoide.

1. Die wichtigsten Eigenschaften hochmolekularer Suspenside.

a. Allgemeines.

Nicht nur bei der Kondensation von gelösten Molekülen in feinste Kristalle (Suspensoide) oder in Tropfen (Emulsoide) erhält man optisch heterogene Systeme trotz räumlicher Homogenität der das System bildenden Komponenten, sondern auch echte Lösungen von zusammengesetzten Substanzen, deren Moleküle so groß sind, daß sie durch irgendwelche optische Methode wahrgenommen werden können (Solutoide), stellen ähnliche optisch heterogene Systeme dar. Die durch die komplizierte chemische Zusammensetzung bedingte Größe der Moleküle bildet offenbar eine spezifische Eigenschaft einer bestimmten Klasse von chemisch komplizierten Substanzen und deshalb kann von einer Allgemeinheit des solutoiden Zustandes nicht die Rede sein. Stellt Natriumchlorid einen Körper von einfacher chemischer Zusammensetzung Na Cl vor, so können wir die Zusammensetzung nicht komplizieren, ohne daß statt des ursprünglichen Natriumchlorids eine neue komplizierte Substanz entsteht. Andererseits besteht zwischen dem solutoiden und dem dispersoiden Zustande keine scharfe Grenze, da das dispersoide feste Teilchen Na Cl an seiner Oberfläche Moleküle anderer Körper auflösen (adsorbieren) kann; eine derartige Kapillarverbindung der Teilchen Na Cl mit fremden Molekülen nähert sich dann in vielen Beziehungen dem chemisch komplizierten Molekül eines Solutoids.

Der Unterschied verschwindet fast ganz, wenn sich die Größe des dispersoiden Na Cl-Teilchens der des Moleküls des Solutoids nähert. Auf diese Weise nähern sich unter gewissen Bedingungen die Eigenschaften des Dispersoids und des Solutoids.

Zwischen den Solutoiden und den Lösungen einfacher Körper existiert nicht der geringste qualitative Unterschied und alle Eigenschaften der Lösungen sind zugleich auch Eigenschaften der Solutoide; der quantitative Unterschied zwischen den angeführten Systemen besteht nur darin, daß die Intensität aller den Lösungen einfacher Körper eigenen Eigenschaften mit zunehmender chemischer Kompliziertheit des Moleküls abnimmt. Deshalb existieren zwischen den Lösungen von Natriumchlorid und eines komplizierten Eiweißstoffes alle möglichen Zwischenglieder resp. der Übergang von den Eigenschaften der Lösung eines einfachen Körpers zu den Eigenschaften der Lösung eines komplizierten Körpers vollzieht sich mit einer außerordentlichen Stetigkeit. Ohne besondere Schwierigkeit kann man eine Reihe von Lösungen verschiedener Körper herstellen, wobei die Eigenschaften dieser Lösungen quantitativ sich allmählich bis zu denen der typischen Solutoide verändern. So stellen z. B. die Lösungen der Natriumsalze von Fettsäuren, die Lösungen von Verbindungen aliphatischer Basen mit anorganischen Säuren usw. derartige Übergänge vor, welche (wenn man die Terminologie von Th. Graham anwendet) mit typischen kristalloiden Lösungen beginnen und allmählich in typische kolloide Lösungen übergehen, wobei der Übergang parallel mit einer Zunahme der Molekülkompliziertheit, mit der Größenzunahme der Moleküle erfolgt (F. Krafft).

Wir wollen hier nicht die Veränderung aller Eigenschaften der „kristalloiden" Lösungen bei ihrem allmählichen Übergange in „kolloide" untersuchen, sondern uns nur mit der Betrachtung der Kristallisationserscheinungen bei hochmolekularen Körpern begnügen. Wie wir sehen werden, gestaltet sich das Erhalten von größeren Kristallen mit zunehmender Kompliziertheit der Moleküle immer schwieriger; ebenso schwierig ist es, die anderen Eigenschaften bei den typischen Solutoiden, wie den osmotischen Druck, den Diffusionskoeffizienten u. a. zu messen, weil diese Werte dank der Größe der Moleküle äußerst gering sind.

b. Gelatinierung der Lösungen hochmolekularer Suspenside, ein mit der Kristallisation identischer Prozeß.

Bei der Untersuchung des Kristallisationsprozesses einfacher Körper sahen wir, daß bei äußerst großem $U = \frac{P}{L}$ Systeme erhalten werden, welche wir als grobzellige Gallerten bezeichnet haben; die Wandungen der längere oder kürzere Zeit hindurch vollkommen wasser-

klaren Zellen bestehen aus ultra- oder überultramikroskopischen vektorialen Molekülkomplexen, von denen die kleinsten die Fähigkeit besitzen, langsam mit einander sich zu Kristallbildungen, hauptsächlich zu Sphärolithen und Trichiten von verschiedener Form, zu vereinigen (Aggregations-Kristallisationsprozeß). Diejenigen Kristallisationsbedingungen, welche für die einfachen Körper nur bei äußerst großem $U = \frac{P}{L}$ entstehen, sind für hochmolekulare Suspenside schon bei kleinem $U = \frac{P}{L}$ vorhanden, weil die Moleküle oder ihre nur aus wenigen Molekülen bestehenden Komplexe dank der außerordentlichen Größe den vektorialen nur bei sehr großem U entstehenden Komplexen von Molekülen einfacher Körper gleich kommen. Deshalb muß das Resultat der Kristallisation in beiden Fällen das gleiche sein, nämlich die Bildung einer Gallerte; da bei den hochmolekularen Suspensiden der Kristallisationsprozeß bei der Abkühlung in der ganzen Lösungsmasse erfolgt und nicht an der Berührungsgrenze starker reagierender Lösungen, so erhält man durchweg eine netzartige statt einer grobzelligen Gallerte. Ebenso wie es grobzellige praktisch nicht trüb werdende Gallerten gibt, so existieren auch analoge netzartige Gallerten.

Die Bildung von vollkommen in der Struktur übereinstimmenden Sphärolithen ist gleich eigen sowohl den hochmolekularen Suspensiden (z B. Stärke) als auch den grobzelligen Gallerten (z. B. Ca CO_3) (Faminitzin, O. Bütschli).

Wie wir bei der Analyse des Kristallisationsprozesses von einfachen Körpern gesehen haben, begünstigt die Anwesenheit von fremden Molekülen in der Lösung die Bildung hochdisperser Systeme, im speziellen der Gallerten; die hochmolekularen Suspenside stellen sehr häufig nicht individuelle Substanzen, sondern Gemenge der letzteren dar, welche in ihren Eigenschaften einander nahe kommen und die häufig praktisch unmöglich ist zu trennen, was die Bildung der Gallerten noch mehr begünstigt. Die Entstehung netzartiger Gallerten bildet keine spezifische Eigenschaft hochmolekularer Suspenside, wie überhaupt alle Eigenschaften der zusammengesetzten Körper, mit Ausnahme ihrer Kompliziertheit, qualitativ auch anderen Körpern eigen sind.

Wir haben gesehen, daß die Lösungen von Na CNS, Mn $(CNS)_2$ u. v. a. bei schnellem Abkühlen bei großem $U = \frac{P}{L}$ und bei Entstehung

von mehreren Verbindungen mit dem Lösungsmittel (im letzteren Fall kristallisieren zugleich mehrere Verbindungen) leicht Gallerten ergeben, welche bei genügend schnellem Erwärmen wieder in die ursprüngliche Lösung übergehen, ohne deutliche Kristalle auszuscheiden. Eine derartige Reversibilität ist auch den Gallerten hochmolekularer Suspensoide eigen. Der Unterschied zwischen den reversiblen Gallerten einfacher und zusammengesetzter Körper ist ein rein quantitativer: die ersteren entstehen und gehen in den früheren Lösungszustand bei schneller, die letzteren dagegen auch bei sehr langsamer Abkühlung und Erwärmung über. Nimmt man aber Lösungen von Körpern mit progressiv zunehmender Kompliziertheit des Moleküls (z. B. die Na-Salze der Fettsäuren), so erhält man verschiedene Abkühlungs- und Erwärmungsgeschwindigkeiten bei der Entstehung der Gallerten und beim Übergange derselben in Lösungen, ohne daß beim letzteren Prozeß eine Ausscheidung von Kristallen erfolgt.

Ebenso wie man einfache Körper in größere Kristalle überführen kann, so kann man dasselbe bei den zusammengesetzten, wenn auch viel schwieriger, erreichen.

Die Kristallisation der zusammengesetzten Körper in Zusammenhang mit den Quellungserscheinungen wollen wir weiter unten an Gelatine und Agar-Agar verfolgen, jetzt wollen wir den Lösungsprozeß von hochmolekularen Suspensiden einer näheren Betrachtung unterziehen.

c. Lösungsprozeß hochmolekularer Körper.

Bei der Besprechung der Herstellung disperser Systeme vermittelst der „Lösungsmethode“ wurde schon darauf hingewiesen, daß für die hochmolekularen Körper ein suspensoides Auflösungsstadium von längerer Dauer existieren muß, was auch durch Experimente vollkommen bestätigt wird. Wir wollen beim Auflösungsprozeß hochmolekularer Körper etwas verweilen und denselben am Beispiel — Gelatine und Agar-Agar — näher erläutern. Die letzteren Substanzen lösen sich praktisch in Wasser bei Zimmertemperatur nicht, bei der Siedetemperatur des Wassers ist aber ihre Löslichkeit sehr groß; das weist schon darauf hin, daß diese Körper bei der Auflösung eine tiefgehende chemische Umwandlung durchmachen. Die Geschwindigkeit der Umwandlung ist auch bei 100° nicht groß, bei Zimmertemperatur ist dieselbe praktisch = 0. Der Charakter dieser Umwandlung ist dank der Kompliziertheit der Zusammensetzung der erwähnten Körper

noch nicht erklärt und deshalb können wir dieselbe vorläufig nur also ausdrücken:

α-Glutin — α_1-Glutin — .... β_1-Glutin — β-Glutin

$\longrightarrow$

(gelatinierende Gelatine) (in der Kälte lösliche Gelatine)

Ein ähnliches Schema gilt auch für Agar-Agar (δ-Galaktan). Ist die Reaktion schon zu weit von links nach rechts vorgeschritten, so wird der Prozeß irreversibel und das System gelatiniert bei der Abkühlung bis zur Zimmertemperatur immer schwerer. Der Gang des erwähnten Prozesses äußert sich am deutlichsten durch die Viskosität des Systems, wie wir aus den beiden, den Arbeiten von S. J. Levites entlehnten Tabellen ersehen: Koll.-Zeitschr. **2**, 240—41, (1908).

Veränderung der inneren Reibung einer 2% Glutinlösung bei ca. 100° C mit der Zeit.

Innere Reibung	0	Stunden nach dem Erwärmen	= 2,29
„ „	2	„ „ „ „	= 1,68
„ „	4	„ „ „ „	= 1,58
„ „	6	„ „ „ „	= 1,47
„ „	10	„ „ „ „	= 1,40
„ „	11	„ „ „ „	= 1,39
Nach	36	„ erwirbt Glutin die Fähigkeit, sich in kaltem Wasser zu lösen (β-Glutin).	

Veränderung der inneren Reibung einer 0,25% Agar-Agarlösung bei 100° C mit der Zeit.

0 Std.	= 1,76	22 Std.	= 1,35
2 „	= 1,64	24 „	= 1,30
7 „	= 1,55	28 „	= 1,28
9 „	= 1,51	> 28 „	entsteht eine Trübung.

Die ultramikroskopischen Beobachtungen zeigen entsprechend diesen Tabellen, daß die durch kurzes Erwärmen bei 60° bereiteten Gelatinelösungen deutlich wahrnehmbare ultramikroskopische Teilchen enthalten, während die durch längeres Kochen erhaltenen Lösungen nur einen Lichtkegel ergeben (R. Zsigmondy, P. P. von Weimarn). Ähnliches findet auch bei Agar-Agar statt, bei längerem Kochen der Lösung dagegen bemerkte S. J. Levites eine Trübung infolge eines noch nicht erklärten chemischen Prozesses.

Aus dem Angeführten geht hervor, daß *a-Gelatine und a-Agar-Agar* (welche man durch Fällen mit Alkohol aus wäßrigen Lösungen und Auswaschen mit Äther erhält) *feste Substanzen* (richtiger ein Gemenge

von Substanzen) *darstellen, welche praktisch so lange in Wasser unlöslich sind, bis eine chemische Umwandlung einsetzt, von welcher als Endglieder* (bei nicht zu langem Erwärmen) *leichtlösliche hochmolekulare Substanzen* (richtiger Gemenge von Substanzen) — *β-Gelatine und β-Agar-Agar erscheinen. Während der Auflösung von α-Gelatine und α-Agar-Agar haben wir längere Zeit hindurch ein suspensoides Lösungsstadium, ähnlich wie bei Tee in Wasser in Gegenwart eines Alkalis und des Sauerstoffs der Luft.*

Eine derartige Struktur der „Lösungen" von Gelatine und Agar-Agar zeigt deutlich, daß von einem Erhalten deutlicher Kristalle mit Hilfe der Abkühlung dieser „Lösungen" keine Rede sein kann; außer hochdispersen Systemen (im speziellen Gallerten) kann man nichts anderes erwarten. Wir können uns höchstens zur Aufgabe machen, entweder deutliche Kristalle (bei der Fällung von wäßrigen Gelatine- und Agar-Agarlösungen mit Alkohol) von α-Gelatine und α-Agar-Agar oder von β-Gelatine und β-Agar-Agar (nachdem die chemische Umwandlung der α-Gelatine und α-Agar-Agar in β-Gelatine und β-Agar-Agar stattgefunden oder sich dem Ende genähert) zu erhalten. Die Möglichkeit, diese Aufgaben zu lösen, soll im folgenden Abschnitt behandelt werden.

d. Kristallisation von Gelatine und Agar-Agar in Zusammenhang mit dem Quellungsprozeß.

Seit dem Jahre 1906 hat der Verfasser der vorliegenden Schrift Versuche über die Kristallisation von Agar-Agar und Gelatine angestellt und erst im Jahre 1910 gelang es ihm, einen Weg zur Lösung dieser wichtigen Aufgabe zu finden. Zur Erklärung wollen wir eine Parallele zwischen der Fällung von $Mn\,SO_4$ aus wäßrigen Lösungen durch Alkohol und der Fällung von Gelatine und Agar-Agar auf dieselbe Weise ziehen. Wenn wir eine (bei 20° C) gesättigte $Mn\,SO_4$-Lösung mit 5 Vol. Alkohol durchschütteln, so erhalten wir eine Emulsion von Tröpfchen einer wäßrigen $Mn\,SO_4$-Lösung (mit einem geringen Alkoholgehalt) in einer alkoholischen $Mn\,SO_4$-Lösung (mit einem geringen Wassergehalt). Diese Emulsion trennt sich bald in zwei Schichten, wobei die Alkoholschicht infolge der in derselben befindlichen Tröpfchen längere Zeit hindurch trübe bleibt. Nach einigen Stunden erfolgt in der wäßrigen Schicht eine Kristallisation von $Mn\,SO_4$; um eine schnelle Kristallisation der ganzen wäßrigen Schicht herbeizuführen, muß man ca. 10 Vol. Alkohol auf 1 Vol. der Lösung hinzufügen und gehörig durchschütteln.

Operieren wir auf dieselbe Weise mit immer schwächeren $Mn\,SO_4$-Lösungen, so erhalten wir zuerst stabilere Emulsionen, dann Emulsoide und bei sehr geringen Konzentrationen (z. B. bei einer Verdünnung einer gesättigten $Mn\,SO_4$-Lösung mit dem 50—100 fachen Vol. Wasser) erhält man *fast auf einmal* Suspensionen und Suspensoide von $Mn\,SO_4$. Wenn man in 500 ccm Alkohol 10—50 ccm einer 50—100mal verdünnten $Mn\,SO_4$-Lösung hineingießt, so entstehen Suspensionen und Suspensoide verschiedenen Dispersitätsgrades, die nach einigen Stunden (2—30 Std.) einen deutlich mikrokristallinischen Niederschlag ausscheiden. Sobald man die $Mn\,SO_4$-Emulsionen in Alkohol *schnell* abkühlt, erstarren die feinsten Tröpfchen zu Sphärolithen, welche je nach der Größe der Tröpfchen entweder mikroskopisch oder ultramikroskopisch unterschieden oder überhaupt nicht wahrgenommen werden können; *es ist verständlich, daß wenn der Tropfen* $= 0{,}5\ \mu$ *oder noch kleiner ist, derselbe nach dem Erstarren in der Mehrzahl der Fälle aus überultramikroskopischen Kristallen bestehen wird.*

Die Erscheinungen bei der Fällung von heißen (siedenden) wäßrigen Gelatine- und Agar-Agarlösungen durch Alkohol (ebenfalls heiß) sind mit den eben für $MnSO_4$ geschilderten *vollkommen identisch*, was durch sehr genaue mikro- und ultramikroskopische Untersuchungen des Verfassers bestätigt gefunden wurde. Die aus starken Gelatine- und Agar-Agarlösungen gefällten und mit Äther ausgewaschenen Niederschläge stellen Ansammlungen von runden und ovalen Sphärolithen dar, welche den $Mn\,SO_4$-Sphärolithen durchaus ähnlich, jedoch *ohne schnelle* Abkühlung entstanden sind.

Die mikroskopischen und ultramikroskopischen Untersuchungen haben gezeigt, daß die Wabenstruktur eine sekundäre Struktur ist (cf. früher); man kann sehr leicht Niederschläge erhalten, die auch nicht eine Spur von dieser Struktur aufweisen und eine dichte regellose Zusammenlagerung von *vollkommen festen* Sphärolithen darstellen. Die Quellungserscheinungen sind deshalb durchaus nicht an die *Wabenstruktur* gebunden, sondern werden nur durch das Auseinanderrücken der Sphärolithe wie auch der die letzteren zusammensetzenden Körnchen bedingt.

Bei sehr kleinen Konzentrationen (10^{-1}—10^{-3} %) und großen Alkoholquanten (20—6 Vol.) entstehen sehr stabile suspensoide Lösungen von Gelatine und Agar-Agar; nur nach mehrmaligem Kochen und Abkühlen (ohne Alkoholverlust) gelingt es, *geringe, teilweise aus kleinsten* (bei einer 2000 mal. Vergrößerung) embryonellen Kristall-

körnchen (Nadeln mit abgerundeten Kanten) bestehende Niederschlagsmengen zu erhalten.[40]) Um größere Kristalle (eher ein Gemenge von Kristallen verschiedener Form) zu erhalten, sind vom Verfasser folgende Versuche unternommen worden, welche aber noch nicht abgeschlossen sind und weswegen keine Resultate veröffentlicht werden können: Es wird eine vollkommen klare Lösung von Gelatine oder Agar-Agar in Wasser-Alkohol von geringer Konzentration bei einer Temperatur von 70—50° (elektrischer Exsikkator) hergestellt und das Wasser allein sehr langsam durch wasserentziehende Mittel (z. B. K_2CO_3) entzogen (ohne natürlich diese Mittel in die Lösung selbst einzuführen); hierbei nimmt die Löslichkeit des Körpers sehr langsam ab und man muß eine Kristallbildung erwarten. Dieses Verfahren basiert ebenso wie auch die anderen Kristallisationsmethoden hochmolekularer Körper auf denselben Prinzipien, von denen im zweiten Teil die Rede war. Das folgende Zitat über die Kristallisation von Eiweiß zeigt es uns deutlich: „Die zur künstlichen Darstellung der Eiweißkristalle von F. Hofmeister angegebene Methode beruht auf der Aussalzbarkeit der Eiweißstoffe. Diese Eigenschaft besteht darin, daß viele Eiweißarten in Salzlösung von höherer Konzentration unlöslich sind. So ist der Ovalbumin genannte Eiweißstoff des Hühnereies in verdünnten wäßrigen Lösungen von Ammoniumsulfat zwar leicht löslich; er ist auch löslich in Ammoniumsulfatlösungen, die zur Hälfte mit Ammoniumsulfat gesättigt sind. Erst wenn die Lösung noch konzentrierter wird, ungefähr wenn die Lösung zu 65% mit Ammoniumsulfat gesättigt ist, dann erst ist das Ovalbumin unlöslich. Wenn man also allmählich den Salzgehalt einer Lösung von Ovalbumin steigert, so kommt eine untere Grenze, bei der Eiweiß anfängt unlöslich zu werden. Die Abscheidung erfolgt in diesem Falle, wenn man **langsam** diese Grenze überschreitet, **nicht amorph,** sondern in großen Kugeln, sogenannten Globuliten oder Sphärolithen (Fr. N. Schulz. Allg. Chemie der Eiweißstoffe. 1907).

Es bedarf keiner weiteren Erläuterung, daß diese Methode identisch ist mit der Methode zur Herstellung größerer Kristalle schwerlöslicher Körper von einfacher chemischer Zusammensetzung.

---

[40]) Nicht alle Körnchen sind so groß, daß ihre Form auch bei der größten Vergrößerung erkannt werden kann.

2. Einige kurze Bemerkungen zu den Herstellungsmethoden der Emulsoide; hochmolekulare Emulside.

In der Einleitung dieser Schrift wurde angeführt, daß die Emulsoide noch wenig erforscht sind; die Systeme, welche bis jetzt als Emulsoide bezeichnet wurden, sind in Wirklichkeit Solutoide, im Einzelnen hochmolekulare Suspenside. Was die Methoden zur Herstellung der Emulsoide anlangt, so sind sie die nämlichen, wie bei den Suspensoiden:

I. Entmischungsmethode (Verflüssigungsmethode.
II. Lösungsmethode.
III. Die auf der Wärme- und anderen Ungleichartigkeiten basierende Methode.

Als ein ausgezeichnetes Beispiel für die III. Methode dienen die leicht opaleszierenden Lösungen im kritischen Gebiet; bevor man noch dieses Gebiet erreicht, entstehen bei der Auflösung einer Flüssigkeit in einer anderen, disperse Systeme nach der II. Methode. Durch das Fehlen von deutlich wahrnehmbaren Übersättigungserscheinungen bei den Flüssigkeiten läßt die II. Methode sich bequemer anwenden als bei den festen Körpern. Die I. Methode ist vom Verfasser an vielen Substanzen mit vollem Erfolge angewandt worden (vergl. die Beispiele der Bildung von Emulsionen von $MnSO_4$, Gelatine und Agar-Agar). In Anbetracht dessen, daß das Dispersionsmittel und die disperse Phase Flüssigkeiten sind, erfolgt abhängig vom quantitativen Verhältnis der Komponenten des Emulsoids oder der Emulsion ein Übergang der dispersen Phase ins Dispersionsmittel und umgekehrt. Genaueres über diese kritischen Erscheinungen wird der Leser in der sehr interessanten und für die Emulsoidlehre äußerst wichtigen Arbeit von Wa. Ostwald „Beiträge zur Kenntnis der Emulsionen" finden. (Kolloid.-Zeitschrift **6**, 103; 1910.)

Was die Lösungen hochmolekularer Emulside anlangt, so unterscheiden sich ihre Eigenschaften nur quantitativ und nicht qualitativ von denen der einfachen flüssigen Stoffe, was wir schon bei den Lösungen hochmolekularer Suspenside gesehen haben.

Die Lösungen hochmolekularer Emulside können bei der Entmischung der Lösung bei einer Temperatur, bei welcher beide Komponenten flüssig sind, keine feste netzartige Gallerte ergeben: bei der Entmischung zweier Flüssigkeiten ist überhaupt kein einziges Beispiel für das Erhalten eines der Konsistenz nach festem System bekannt, es erfolgt hierbei höchstens eine sehr große Zunahme der Viskosität.

Schlusswort.

„Feci quod potui, faciant meliora potentes.“

Schlußwort.

Es wäre vollkommen falsch, wenn der Leser — Laie — aus vorliegender Schrift schlußfolgern wollte, daß die Lehre von den Dispersoiden augenblicklich schon den Höhepunkt der Entwicklung erreicht hat oder, daß der Verfasser etwas dem ähnliches vermute. Unsere Dispersoidwissenschaft könnte man mit einem Obstgarten im Mittsommer vergleichen, welcher von vielen erfahrenen und eifrigen Gärtnern beaufsichtigt wird; die Arbeitsamsten und Fähigsten haben schon eine Menge prachtvoller Früchte geerntet, es befinden sich aber noch sehr viele unreife Früchte an den Bäumen. Obgleich der Garten unaufhörlich kultiviert wird, gibt es in demselben doch auch unfruchtbare Feigenbäume und Bäume mit ungenießbaren Früchten, welche nicht geschont, sondern vernichtet werden sollen.

Es muß noch viel Arbeit geleistet und viel Mühe im Garten angewandt werden, nicht so bald werden alle Früchte gesammelt sein, es sind noch viele neue energische mit Liebe zu ihrer Arbeit erfüllte Gärtner nötig und sollte sich aus der Zahl der Leser, welche sich bis jetzt noch nicht mit der Dispersoidchemie beschäftigt haben, auf Grund der vorliegenden Schrift auch nur einer finden, der gewillt wäre, unseren wundervollen Garten zu kultivieren, so muß der Verfasser die Zeit, die er auf die Beschreibung einiger ihm besonders lieb gewordener Plätzchen in diesem Garten verwendet hat, nicht als verloren betrachten.

St. Petersburg, April 1910.

Nachtrag I.[1])

Die Analyse des Kristallisationsprozesses und der Eigenschaften einer kristallinischen Substanz bei hohem Dispersitätsgrade hat uns klar genug gezeigt, daß die Lehre von der Amorphie auf vollkommen falscher Basis entstanden ist und dementsprechend sich auch weiter entwickelt hat. In diesem „N a c h t r a g“ wollen wir noch einmal etwas genauer bei einem von den direkten Beweismethoden der Kristallinität „amorpher“ Körper verweilen und zwar untersuchen wir den wichtigsten Beweis, nämlich *die Fähigkeit der Körnchen „amorpher“ Niederschläge nicht in kugelförmige größere amorphe Teilchen, sondern in größere vektoriale Polyeder auszuwachsen, indem sie die Übersättigung ihrer Lösungen aufheben.* Nach Ansicht des Verfassers liegt hier ein direkter Beweis für die Kristallinität „a m o r p h e r“ Niederschläge vor, aber abgesehen davon wollen wir diesen Vorgang an Beispielen erläutern: Beim Fällen von wässrigen Lösungen vieler Körper mit Alkohol erhält man sehr hochdisperse f l ü s s i g e Niederschläge, welche aus amorphen Tröpfchen starker wässriger Lösungen der zu untersuchenden Substanzen mit kleinen Alkoholbeimengungen bestehen. Selbstverständlich sind die Körnchen dieser Niederschläge nicht immer von solcher mikroskopischer Größe, daß man sich leicht von der zäh-

---

[1]) Die vorliegende Schrift war schon lange, bevor die Abhandlung des bekannten Wiener Mineralogen P r o f. D r. C o r n e l i o D o e l t e r *„Über die Umwandlung amorpher Körper in kristallinische“* erschien, verfaßt (Koll.-Zeitschr. 7, 29—34, 86—92 (1910)). C. D o e l t e r untersucht in der erwähnten Arbeit alle Beweise für die Kristallinität *„amorpher“* Körper und gelangt zum Resultat, daß es bis jetzt nur ***indirekte*** Beweise gibt, welche aber genügen, um die Kristallinität der *„amorphen“* Körper für sehr *wahrscheinlich* zu halten; die ***direkten*** Beweise hat aber C. D o e l t e r übersehen, obgleich ich auf dieselben schon wiederholt in meinen Abhandlungen hingewiesen habe. Der letztere Umstand veranlaßt mich, im *„Nachtrag“* den hauptsächlichsten ***direkten*** Beweis für die Kristallinität „a m o r p h e r“ Körper hervorzuheben, und die Arbeit von C. D o e l t e r bietet ein neues experimentelles Material für einen solchen **direkten** Beweis.

Landgut „S a r e t s c h j e“ P. P. v o n W e i m a r n.
bei der Poststation „W a l d a i k a“. August 1910.

flüssigen Konsistenz der Körnchen überzeugen könnte; sie sind häufig so klein, daß man mit Hilfe des Mikroskops nicht die Frage über den Aggregatzustand derselben entscheiden kann. Es ist aber nicht schwer, eine Methode zur Lösung dieser Frage zu finden: die amorphen[2]) Tröpfchen der Flüssigkeit oder die vektorialen Körnchen eines festen Körpers besitzen eine gemeinsame Eigenschaft, welche durch die Existenz einer Oberfläche hervorgerufen wird, nämlich sowohl die flüssigen amorphen, als auch die festen vektorialen Körnchen lösen sich um so leichter, je höher der Dispseritätsgrad. Wenn also der Niederschlag aus Körnchen verschiedener Größe besteht, so werden die *größeren die Übersättigung aufheben, welche stellenweise in der Lösung infolge des Vorhandenseins von kleinen Körnchen entsteht.* Bestand der Niederschlag aus hochdispersen *flüssigen* amorphen Körnern, so bildet sich als Resultat des angeführten Prozesses ein Niederschlag, welcher aus *genügend großen flüssigen Tropfen besteht.* (Beispiel: beim Eingießen von heißem Alkohol in eine wässrige Gelatinelösung von 70^0 erhält man einen so hochdispersen Niederschlag, daß man über seinen Aggregatzustand nichts aussagen kann; hält man aber das System längere Zeit hindurch bei 70^0, so entsteht ein aus großen zähflüssigen Tropfen bestehender Niederschlag; [Fig. 11 u. 12] die Tropfen werden erst bei einer Temperaturerniedrigung fest.) War aber der Niederschlag aus hochdispersen *festen vektorialen* Körnern zusammengesetzt, so entsteht als Resultat dieses Prozesses ein Niederschlag, welcher aus *genügend großen Kristallen besteht.* (Die Beispiele hierzu siehe in den Abhandlungen des Verfassers in der Koll.-Zeitschr.)

Jetzt ist es klar, daß die „Umkristallisation" sogenannter „amorpher" Niederschläge eine direkte Beweismethode für ihre Kristallinität darstellt. Die Umkristallisation",, als eine „Umwandlung" aus einem „besonderen amorphen festen" Zustande in einen kristallinischen anzusehen, wäre weder theoretisch noch experimentell begründet.[3]) Die Anschauung, als ob die Niederschlagskörnchen, deren Regelmäßigkeit der Form oder Struktur wir dank der Beschränktheit unserer optischen Instrumente und Hilfs-

---

[2]) Flüssigkeiten und Gase sind, meiner Meinung nach, nicht absolut amorph, sondern bilden einen besonderen Fall des „dynamischen kryptokristallinischen" Zustandes; der Einfachheit wegen sind die Flüssigkeiten in dieser Schrift als amorph angenommen worden.

[3]) Nur in diesem einen Punkt kann ich mich mit Prof. C. Doelter nicht einverstanden erklären, im übrigen kommen unsere Anschauungen sehr nahe einander, wenn sie auch nicht ganz identisch sind.

Tafel II. Gelatine-Niederschläge.



Fig. 11. (Dunkelfeldbeleuchtung) Fig. 12.
Objektiv 3 mm, Okular 18 (Reichert), Abstand der Mattscheibe vom Okular ca. 20 cm.

Verlag von THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN.

mittel nicht unterscheiden können, Repräsentanten eines „besonderen amorphen festen“ Zustandes seien, kann nicht als unumstößlich hingestellt werden und das Festhalten an einer derartigen Anschauungsweise wäre gleichbedeutend mit einer Übertragung unserer Beschränktheit auf Naturerscheinungen.

Den Prozeß der Umwandlung einer Flüssigkeit in einen festen Zustand betrachten wir gewöhnlich als „Umwandlung amorph — vektorial“, jedoch eine derartige Umwandlung allen Niederschlägen, deren Körnchen zu klein sind, um ihre regelmäßige Form oder Struktur wahrnehmen zu können, zuzuschreiben, ist durchaus unstatthaft. Umwandlungen sind nur dann als solche anzusehen, sobald wir bei entsprechend gewählter Temperatur (der Übergangstemperatur: flüssig — fest; der Sättigungstemperatur: flüssig — fest) den Übergang der emulsoiden Lösung in eine suspensoide, der Emulsion in eine Suspension, beobachten (z. B. durch Erniedrigung der Temperatur unter 0^0 C führen wir die Emulsion von Wasser in eine Suspension von Eis über, auch kann durch Aufhebung der Übersättigung in zunächst flüssigen Tröpfchen der Mn SO_4-Emulsion dieselbe Umwandlung stattfinden u. s. w.); *von einer Verallgemeinerung derartiger Umwandlungen auf „amorphe“ feste Niederschläge kann keine Rede sein.*

Zum Schluß dieses „Nachtrages“ wollen wir theoretisch einen Apparat beschreiben, welcher sich am besten für die „Umkristallisation“ „amorpher“ Niederschläge eignen würde, resp. *„einen Apparat zum schnellen direkten Beweise der Kristallinität ‚amorpher‘ fester Niederschläge“.*

Wie wir schon erwähnt haben, ist die Umkristallisation ein Prozeß, in welchem *die durch die kleineren Körnchen hervorgerufene Übersättigung durch die größeren aufgehoben wird.* Ist der Niederschlag sehr hochdispers, so spielt auch im Prozeß eine gewisse Rolle die „Berührungsumkristallisation“. Endlich muß man zur Beschleunigung des Prozesses die Oberfläche der Körnchen gründlich mit dem Lösungsmittel abspülen, weil die Oberflächenverunreinigung, wie wir gesehen haben, die Fähigkeit der Körnchen, die Übersättigung aufzuheben, negativ beeinflußt. Die Geschwindigkeit der Übersättigungsaufhebung durch die größeren Körnchen wird also ausgedrückt:

$$V = \frac{D}{\delta} \cdot O\,(L_k - L_g)$$

worin L_k die mittlere Löslichkeit der kleineren, L_g die der größeren Körnchen ausdrückt.

Faßt man alles Angeführte zusammen, so muß unser theoretischer Apparat aus einer geschlossenen, innen platinierten Stahlbombe bestehen. An der Bombe befindet sich ein Ventil zum Einleiten eines indifferenten oder eines die Löslichkeit erhöhenden Gases zur Erhöhung des Druckes und zugleich der Löslichkeit, und im Innern der Bombe eine Platinspirale zum Erwärmen. Das Erwärmen und die Abkühlung der Bombe, ebenso wie auch die Druckerhöhung und Verminderung, muß periodisch und mit Hilfe einer automatischen Vorrichtung erfolgen. Eine derartige Bombe wird mit reinem Lösungsmittel gefüllt, in dem ein s e h r geringes Quantum eines „a m o r p h e n" Niederschlages aufgeschlämmt ist, und automatisch geschüttelt. In einem solchen Apparat sind alle Bedingungen vorhanden, welche sowohl den Hauptprozeß (vergl. die Formel: die Diffusionsgeschwindigkeit ist gesteigert, der Diffusionsweg verringert und der Druck L_k—L_g vergrößert), als auch den Nebenprozeß — „B e r ü h r u n g s u m k r i s t a l l i s a t i o n" — und das Auswaschen der Körnchenoberfläche mit reinem Lösungsmittel begünstigt.

Die „S c h ü t t e l m a s c h i n e" von Prof. Dr. C o r n e l i o D o e l t e r (1910) stellt das einfachste Modell des besprochenen theoretischen Apparats dar, aber auch dieses hat bei seiner Einfachheit bemerkenswerte Resultate ergeben. Im Laufe eines zwischen 37 bis 102 Tagen variierenden Zeitraumes erhielt D o e l t e r mit Hilfe seiner Maschine aus typischen „a m o r p h e n" Niederschlägen deutliche Kristalle von $BaSO_4$, As_2S_3, Sb_2S_3, $Fe_2O_3 . H_2O$, $Cr_2O_3 . x H_2O$, $Al_2O_3 . 3 H_2O$ und Se.

Im erwähnten Apparat ist die Umkristallisationsgeschwindigkeit in hohem Grade gesteigert und deshalb muß man in demselben in 5 bis 10 mal kürzerer Zeit als in der „S c h ü t t e l m a s c h i n e" von Prof. Dr. C. D o e l t e r deutliche Kristalle erhalten.

Auf Grund der Ausführungen muß man *hochdisperse feste Niederschläge, deren Körnchen zu klein sind, um mikroskopisch die Regelmäßigkeit ihrer Form oder Struktur feststellen zu können, die aber bei Aufhebung der Übersättigung der Lösungen zu deutlichen Kristallen auswachsen, als „kryptokristallinische" nicht aber als „amorphe" bezeichnen.*

Nachtrag II.

Wie bereits im Vorwort zu dieser Schrift erwähnt wurde, ist im Verlauf des seit Zusammenstellen derselben verflossenen Jahres in meinem Laboratorium eine Reihe von Untersuchungen ausgeführt worden, die im engsten Zusammenhang mit den oben besprochenen Theorien der Stabilität und des Erhaltens disperser Systeme stehen.

Ich halte es für unerläßlich, wenn auch nur in ganz allgemeinen Zügen, in diesem Nachtrag die wichtigsten Resultate dieser Untersuchungen mitzuteilen:

1. Die Methode des Erhaltens dispersoider Lösungen, beschrieben im II. Teil [Abschnitt C (b)], ist durch neue interessante Beispiele bereichert worden.

Indem bei verschiedener Temperatur (P. P. von Weimarn und A. L. Stein) zu 500 ccm absoluten Äthers 0,1—4 ccm der Lösungen (0,2—2 %) Li Cl, Li Br, [Li J] [1]), Na Cl, Na Br, [Na J] [1]), K Cl, K Br, K J, NH_4 Cl, NH_4 Br, NH_4 J, Rb Cl, Rb Br, Rb J und Cs Cl [2]) in absoluten Methylalkohol zugegossen wurden, wurden dispersoide Lösungen dieser Salze von einem bisweilen sehr hohen Dispersitätsgrade erhalten.

So zeigt z. B. die bei — 70° erhaltene dispersoide Lösung von K Cl, sogar nach Herausnehmen aus der Kältemischung und Einstellen des Gefäßes in Spiritus, während ca. 35 Minuten keine Spur einer Opaleszenz.

Die Stabilität dispersoider Lösungen steht im umgekehrten Verhältnis zur Löslichkeit in Gemischen von Äther und des zuzugießenden Methylalkohols; ohne Anwendung von „Schutzdispersoiden" wird die höchste bisher erreichte Stabilität (z. B. für K Cl und Na Cl) nach Wochen gemessen.

---

[1]) Bei Zimmertemperatur keine Solbildung.

[2]) Cs Br und Cs J sind *noch nicht untersucht.*

Was nun die Koagulümen (Niederschläge) anbetrifft, so sind sie den Niederschlägen $AgCl$, $AgBr$ und AgJ aus wäßrigen Lösungen täuschend ähnlich.

Arbeitet man bei niedriger Temperatur (— 70°), so gelingt es z. B. für $NaCl$ und KCl Niederschläge zu erhalten, die sich der äußeren Form nach von den gelatinösen Niederschlägen der Kieselsäurehydroxyde nicht unterscheiden lassen.

Bei Jodsalzen (die überhaupt dank ihrer großen Löslichkeit sehr unbeständige dispersoide Lösungen bei Zimmertemperatur geben) beobachtet man interessante Peptisationserscheinungen analog den oben beschriebenen für dispersoider Tellur.

Die eben besprochene Methode[3]) ist offenbar bedeutend einfacher als die komplizierte Methode Paal's und ebenso die von mir im Jahre 1908 vorgeschlagene.[4])

2) Neue Untersuchungen über die Stabilität dispersoider Lösungen (P. P. von Weimarn und J. B. Kahan) erlauben im Zusammenhang mit meinen früheren Arbeiten folgende grundlegende These der Stabilitätstheorie zu formulieren:

Bei progressiver Verringerung der Aktivität (der chemischen und physikalischen Löslichkeit) eines gegebenen dispersen Systems von bestimmter Konzentration vergrößert sich zunächst ihre Stabilität, darauf verringert sie sich aber, sobald die Wechselbeziehungen zwischen dispersen Phase und dem Dispersionsmittel sich der *vollkommenen* Passivität zu nähern beginnen.

Diese Beziehungen, die schon längst[5]) bei der Peptisation bemerkt werden, zeigten sich besonders hervorstehend bei den dispersoiden Lösungen von $CuCl_2$ und $CuBr_2$ (siehe oben).

Wenn beim Hinzufügen irgend eines Körpers die Aktivität des Systems einigemal ein Minimum und Maximum erreicht, so mußten natürlich auch die Stabilitätskurven einige Maxima und Minima haben.

---

[3]) Nach derselben Methode werden in dispersem Zustande noch Rb_2CO_3, Cs_2CO_3, $NaNO_3$ und KCN erhalten (P. P. von Weimarn und A. L. Stein.) Man kann eine größere Stabilität erwarten, wenn man statt Metyl-Aethylalkohol oder Aceton nimmt *(Versuche in dieser Richtung werden ausgeführt).*

[4]) Koll.-Zeitschr. **3**. 89 (1908).

[5]) Koll.-Zeitschr. **4**. 123 (1909).

Die Stabilitätskurven können **n i c h t** die Aktivitätsachse schneiden, da der dispersoide Zustand, wenn auch nur vorübergehend, seinen Platz bei **j e d e r** Aktivität des Systems hat.

Wenn wir uns jetzt erinnern, daß das Hinzufügen von Elektrolyten zu Nichtelektrolyten fast immer die Löslichkeit der letzteren stark verringert und den inneren Druck des Dispersionsmittels vergrößert, so ist es verständlich, daß sich auch die Erscheinungen der Koagulation durch Hinzufügen von Elektrolyten auf die Veränderung der Aktivität des dispersen Systems zurückführen läßt. [6])

Endlich lassen sich auch die koagulierenden Einflüsse der Zentrifugalkraft und des starken elektrischen Feldes u. s. w. auf eine Veränderung der Aktivität im dispersen System zurückführen.

Das Angeführte, sollte man meinen, genügt vollkommen, um zu sehen, wie universal die in dieser Schrift besprochene **„Löslichkeitsbeeinflussungstheorie der Dispersoide“** ist.

S t. P e t e r s b u r g , August 1911.

---

[6]) Vgl. V. R o t h m u n d : „L ö s l i c h k e i t u n d L ö s l i c h k e i t s b e e i n f l u s s u n g“ Leipzig 1907) 138—164.

AUTOREN-REGISTER

SACH-REGISTER.
